Rok II. lipiec 1938 Nr 7

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Związku Inżynierów Chemików R. P.

oraz

Polskiego Towarzystwa Chemicznego
i Związku Chemików Polskich

Prof. Dr Inż. KAZIMIERZ IHNATOWICZ
Zakład Technologii i Towaroznawstwa
Akademii Handlu Zagranicznego
we Lwowie

O nowszych pracach w dziedzinie technologii mydła

Charakterystycznym momentem ilustrującym stosunki w przemyśle mydlarskim nie tylko u nas, ale wogóle na świecie, (z wyjątkiem Anglii, która scentralizowała produkcję w 90 dużych fabrykach, dających 80$^0/_0$ ogólnej wytwórczości mydła tamże) jest rozbicie przedsiębiorstw mydlarskich na szereg drobnych, często zaledwie średniej wielkości przedsiębiorstw fabrycznych, przy istnieniu nielicznych stosunkowo środowisk fabrycznych typu dużego. Niewątpliwie stoi ten moment w ścisłym związku ze stosunkowo niewielkimi wkładami inwestycyjnymi, pozwalającymi na podejmowanie produkcji na skalę drobną, a mogącymi dać produkt nawet niezłej wartości. Z tym zjawiskiem wiąże się jednak przy skąpych zasobach finansowych małych i średnich przedsiębiorstw mydlarskich niemożność stosowania inwestycji bardziej technicznie rozwiniętych i stąd wypływający duży konserwatyzm w metodach produkcji.

Niewątpliwie stosunki opisane posiadały i swoje dobre i swoje złe strony. — Dobrą ich stroną była możność tworzenia się niezależnych jednostek gospodarczych, które przy sprzyjających warunkach pozwalały na powolne rozwijanie się tych placówek, a z których w drodze naturalnej selekcji ekonomicznej powstać mogły i zakłady poważniejsze. Warunkiem zasadniczym jednak, od którego zależał ściśle bieg wspomnianych zjawisk były odpowiednie stosunki gospodarcze. — Ujemną stroną natomiast zjawisk opisanych było stosunkowo duże zacofanie techniczne tych małych i średnich przedsiębiorstw, oparcie ich tylko na praktyce z pomijaniem nowszych zdobyczy teoretycznych, a w łączności z tym zacofaniem technicznym niejednokrotnie marnotrawstwo cennych materiałów.

Rozwój jednak stosunków gospodarczych, włączając w to okres od wojny światowej po dzień dzisiejszy, przesunięcie się względnie koncentracja kapitałów w niektórych tylko i to nielicznych państwach, wywołały zjawiska, których świadkami jesteśmy, a więc uzależnienie państw kapitałowo słabych od państw kapitałowo silnych. Równocześnie powstające prądy nacjonalistyczne, idące w kierunku uniezależnienia się gospodarczego, a tym samym i politycznego, wywołały reakcję w postaci autarkizmu, tzn. dążenia do samowystarczalności. Stąd zamknięcia dewizowe, stąd często bardzo przykra ingerencja państwowych czynników w życie gospodarcze.

Wiadome jest, że pośród wszystkich surowców, jakimi dysponujemy, przedstawiają tłuszcze surowiec, którego w nadmiarze nigdy nie ma. Nie ma go w nadmiarze w skali światowej, aczkolwiek są terytoria w produkt ten bardziej zasobne, inne zaś o zasobach nadzwyczaj skromnych. Biorąc rzecz w skali światowej, produkcja roczna tłuszczów równa się prawie ich konsumcji. Jeżeli tak się sprawa przedstawia, to jasne jest wobec istnienia terytoriów w tłuszcz bogatych, że terytoria w tłuszcz ubogie skazane być muszą na import tych surowców z krajów bogatych w zasoby tłuszczowe.

Ponieważ zaś import związany jest z całą polityką dewizową i dążeniem autarkicznym w kierunku jego zmniejszenia, więc zrozumiałe jest, że w takich stosunkach uwypuklać się będzie brak tłuszczów w państwach zdanych na ich import,

a o niewystarczającej produkcji tłuszczowej. Typowym przykładem takiego państwa ubogiego w tłuszcze są Niemcy, produkujące u siebie zaledwie $^1/_5$ część a importujące $^4/_5$ zapotrzebowania. Nie lepiej wyglądają te stosunki i w Polsce, która produkuje dzisiaj wszystkich tłuszczów łącznie mniej więcej w ilości pokrywającej 50% zapotrzebowania i która 50% pozostałych musi importować. Dodać jednak należy, że pokrycie zapotrzebowania tłuszczowego w wysokości 50% istnieje tylko dlatego, ponieważ olbrzymia ilość ludności rolniczej ogranicza swoje zapotrzebowanie tłuszczowe do minimum. Przy małym wzroście konsumcji tłuszczowej stosunki w pokryciu tłuszczowym własnej produkcji niewątpliwie przesunęłyby się bardzo znacznie w kierunku zwiększenia importu.

Jeżeli zaś, jak wspomnieliśmy, konieczności gospodarcze zmuszają państwa do prowadzenia polityki autarkicznej, to jasne jest, że ingerencja państwa w takim zagadnieniu jak zagadnienie tłuszczów musi być szczególnie silna. Nie można również zapominać i o tym, że tłuszcze przedstawiają produkt nie tylko jako surowiec techniczny, ale że są przede wszystkim czynnikiem spożywczym i to pierwszorzędnego znaczenia. Wobec tego wyłania się jeszcze druga trudność, którą jest zdecydowanie wysokości rozdziału tłuszczowego dla celów spożywczych i dla celów technicznych. Nie można również zapominać i o tym, że warunki klimatyczne, będące wynikiem położenia geograficznego, pozwalają w państwach środkowoeuropejskich na produkcję tylko niektórych gatunków tłuszczów roślinnych, którymi np. u nas są olej lniany, konopny, rzepakowy i słonecznikowy, — (próby hodowli soji na skalę większą nie udało się przeprowadzić), względnie łój, smalec i masło, jako tłuszcze produkowane przez świat zwierzęcy.

Jeżeli w najgorszym razie wszystkie te rodzaje olejów roślinnych, czy to w postaci oczyszczonej, czy w postaci zmienionej w drodze hydratacji mogą być tłuszczami spożywczymi, to jednak gdy chodzi o ich zastosowanie techniczne, sytuacja zmienia się na niekorzyść. — Zależnie bowiem od produktu, który ma się z tłuszczu otrzymać, surowce tłuszczowe muszą być różne. — Jeżeli np. dla otrzymania pokostu olej lniany jest surowcem znakomitym, jeżeli również jest surowcem dobrym dla produkcji mydła szarego, (potasowego), to już nie jest surowcem i dla mydła twardego i dla produkcji stearyny, tak jak nim nie są wszystkie oleje schnące, a więc zawierające w sobie glicerydy kwasów nienasyconych. Stąd więc wynika konieczność importu takich tłuszczów, jak olej kokosowy, palmowy, z ziarn palmowych, arachidowy, oliwny etc. Gdy zaś dodamy, że i produkcja tłuszczów zwierzęcych, a więc technicznie najważniejszego łoju stoi u nas na niskim poziomie, (co łączy się znów ściśle z zagadnieniami innymi, jak sprawa opasów wołowych a które to zagadnienie wiąże się z polityką spirytusową i skarbową, efektem czego jest konieczność importu łoju), to zrozumiemy, że zagadnienie odpowiedniego rozdziału tłuszczów dla celów spożywczych i konsumcyjnych na tle naszkicowanych stosunków gospodarczych jest rzeczą niezwykle trudną.

Te krótko przedstawione momenty mają uzasadnić trudności, w jakich znalazły się przedsiębiorstwa produkujące mydło. Pod wpływem konieczności życiowych, dyktowanych przez państwo, musiało niejednokrotnie nastąpić przestawienie produkcji na surowiec inny aniżeli ten, do którego w drodze konserwatyzmu przywykło dane przedsiębiorstwo. Jeżeli zaś przedsiębiorstwo fabryczne duże, oparte i na odpowiednim kapitale i posiadające możność korzystania z nowoczesnych zdobyczy technicznych niejednokrotnie natrafia na trudności produkcyjne, to o ileż bardziej dotykają wspomniane momenty przedsiębiorstwa średnie, względnie małe.

Równocześnie rozdrobnienie fabryk mydła prowadzi nieuchronnie do bardzo niezdrowej konkurencji, wyrażającej się niedostosowaniem cen do istotnych kosztów produkcyjnych. Gdy zaś z drugiej strony sytuacja tłuszczowa usprawiedliwia aż nadto znaczną stosunkowo wysokość cen surowca tłuszczowego, efektem takich stosunków musi być często znaczna nieopłacalność przemysłu mydlarskiego ze wszystkimi jej konsekwencjami.

Dlatego też w Niemczech w zrozumieniu gospodarczych konieczności ustalono w drodze ustawowej wysokość zarobków, a więc i wysokość ceny mydła, z równoczesnym jednak silnym naciskiem w kierunku dostosowywania się do wywołanych koniecznością gospodarczą nowych podstaw techniczno-produkcyjnych.

Wprowadziło to znaczne uspokojenie na rynku wewnętrznym, dało możność zarobkowania, a z drugiej strony wywołało konieczność przestawienia produkcyjnego nawet i w zakładach fabrycznych małych związaną z koniecznością zapoznania się z nowymi zdobyczami technicznymi.

Tym niektórym nowym pracom i zdobyczom w latach ostatnich w mydlarstwie pragnę poświęcić kilka słów.

Jak wiadomo, większość wytwarzanego mydła twardego jest mydłem ziarnistym, wysolonym na osadzie klejowym, przy czym mydło to otrzymane jest ze zmydlenia tłuszczów obojętnych za pośrednictwem żrącego ługu sodowego. Gliceryna pozostająca w ługu dolnym przedstawia cenny surowiec, zwłaszcza do wyrobu dynamitu, nie mówiąc już o jej innym bardzo wszechstronnym

zastosowaniu. Ługi jednak dolne są nie tylko bardzo rozcieńczone, ale są bardzo nieczyste i zawierają znaczne ilości soli kuchennej. Otrzymywanie gliceryny z tych ługów jest więc bardziej kłopotliwe, aniżeli otrzymywanie gliceryny pochodzącej z wyługowania wodą mydeł wapniowych w metodzie Krebitza, względnie z roztworów wodnych przy rozszczepianiu tłuszczów, prowadzonym którąkolwiek z metod znanych.

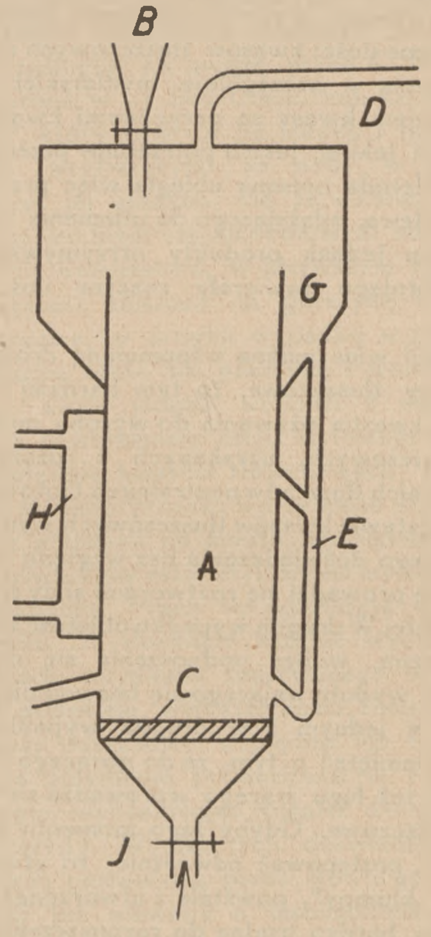
Nie tylko jednak moment trudniejszego przerobu ługów dolnych na glicerynę jest czynnikiem niekorzystnym. Momentem drugim jest konieczność zbierania i transportowania stosunkowo niewielkich ilości wodnych roztworów gliceryny, przy czym koszt transportu obciąża znacznie cenę gliceryny. Słuszne więc jest dążenie do otrzymywania mydeł metodą Krebitza z tłuszczów neutralnych i dążenie do oparcia wyrobu mydeł twardych przez małe i średnie zakłady fabryczne na podstawie kwasów tłuszczowych, dostarczanych przez przedsiębiorstwa prowadzące rozszczepienie tłuszczów.

Oparcie wyrobu mydeł na zasadzie kwasów tłuszczowych jest zerwaniem przyjętych i wypraktykowanych metod produkcji na podstawie tłuszczów obojętnych, przy czym niejednokrotnie ma się do czynienia z koniecznością zmiany panującego przekonania, że mydło twarde, zwłaszcza jako podstawa mydlana do wyrobu mydeł toaletowych lepsze jest, jeżeli wytworzono je na zasadzie zmydlania tłuszczów obojętnych. Szczególniej trudne do przeprowadzenia jest otrzymywanie mydeł wytwarzanych na drodze półciepłej, nie wysalanych, a będących produktem małych zakładów fabrycznych. Zastosowanie zaś we wszystkich omawianych zakładach metody Krebitza jest niemożliwością wobec konieczności wielkiego nakładu inwestycyjnego, dostępnego tylko dla wielkich zakładów fabrycznych.

Konieczności jednak gospodarcze prą w kierunku wytkniętym, zwłaszcza jeżeli wobec braku tłuszczów naturalnych staje się pilna sprawa oparcia wyrobu mydeł na kwasach tłuszczowych syntetycznych, otrzymanych z utlenienia parafiny.

Jak wiadomo dotychczasowe metody utlenienia parafin na kwasy tłuszczowe zawodziły o tyle, że równocześnie z normalnymi nasyconymi kwasami tłuszczowymi tworzyły się podczas procesu utleniania tłuszczowe oksykwasy. Mydła zaś otrzymywane z oksykwasów wykazują ogromną odporność na działanie elektrolitów, skutkiem czego znajdują się prawie w całości albo w ługu dolnym albo w kleju mydlanym, z którego również nie dają się wysolić. Nie mogą być więc oksykwasy tłuszczowe stosowane do wyrobu mydeł.

Ostatnio atoli udało się I. G. wypracować metodę pozwalającą na otrzymywanie z parafin kwasów tłuszczowych, wolnych od oksykwasów. Metoda zastrzeżona jest patentem D. R. P. 626787 z 1936 r. i polega na stosowaniu stearynianiu manganowego i sody amoniakalnej, jako katalizatorów w aparaturze następującej konstrukcji:



Rys. 1.

Do cylindra *A* wprowadza się stopioną parafinę i utrzymuje ją za pośrednictwem grzejącego płaszcza wodnego *H* stale w temperaturze 110 do 115^0, wprowadzając wspomniane wyżej katalizatory w nieznacznej ilości. Równocześnie od dołu przez wentyl *I* dopuszcza się powietrze. Powietrze przechodzi przez porowatą płytkę z materiału ceramicznego *C*, rozdzielając się tym samym na szereg drobnych strumieni. Masa cała w cylindrze silnie pieni i podnosi się, przy czym przerzuty umieszczają się w miejscu *G*, skąd rurą *E* przepływają z powrotem do *A*. Ażeby równocześnie uzyskać cyrkulację płynu, cylinder *A* połączony jest rurą z rurą *E*. W przedstawionej aparaturze udało się otrzymać 47% czystych kwasów tłuszczowych, wolnych od oksykwasów. Stosunek przepływającego powietrza do masy stopionej parafiny w ciągu 12 godzin: 18 m^3 powietrza na 80 kg parafiny. Całą utlenioną masę zmydla się sodą, potem roz-

kłada się kwasem siarkowym i oddestyłowuje kwasy tłuszczowe parą wodną. Pozostałość składająca się z niezmienionej parafiny wraca z powrotem do utlenienia.

Nie dysponuję kalkulacją tego procesu i trudno jest dzisiaj wyrokować o jego większej czy mniejszej opłacalności. Faktem jest jednak, że tą drogą zamyślają Niemcy przy rozbudowaniu metody uzyskać znaczne ilości kwasów tłuszczowych dla celów technicznych, a szczególnie mydlarskich. Otrzymane bowiem kwasy są nasyconymi kwasami tłuszczowymi takimi, jakich potrzebuje przemysł mydlarski. Metoda opisana ubiegła więc prace rosyjskie Szerdewa, zdążającego do utlenienia cerezyny, przy czym jednak produkty otrzymywane przez tego ostatniego zawierały znaczne ilości oksykwasów.

Jeżeli więc można wspomnianą drogą otrzymać kwasy tłuszczowe, to tym bardziej staje się aktualną kwestia używania do wyrobu mydeł kwasów tłuszczowych, uzyskanych z rozszczepienia odpowiednich tłuszczów neutralnych. Gotowanie mydeł na podstawie kwasów tłuszczowych wymaga jednak pewnego doświadczenia bez względu na to, czy gotowanie prowadzi się roztworami sody żrącej, czy sody zwykłej. W drugim wypadku objętość kotła musi być znaczna, wobec podnoszenia się masy pod wpływem wydobywającego się bezwodnika węglowego i w jednym i w drugim wypadku należy również pamiętać o tym, że do gorącego roztworu sody czy też ługu żrącego wprowadza się stopione masy tłuszczowe. Gdyby tego momentu nie przestrzegać i postępować odwrotnie, to utworzyłyby się tzw. „klumpy", powstałe z utworzonego mydła sodowego, bardzo trudne do rozpuszczenia a okludujące w sobie znaczne ilości wolnych kwasów otoczonych powstałym mydłem, tym samym niedostępnych do zmydlenia. Już tylko te zaznaczone momenty są czynnikiem nakazującym nastawiać się negatywnie do warzenia mydła na podstawie kwasów tłuszczowych, zwłaszcza wśród konserwatywnych małych przedsiębiorców.

Uniknąć jednak można szeregu trudności w gotowaniu mydła na podstawie kwasów tłuszczowych, jeżeli zastosuje się metodę proponowaną przez Kringsa w 1937 r. A mianowicie: jeżeli jeden z czynników reagujących, a więc albo kwasy tłuszczowe stopione albo roztwór alkalii wprowadzać do czynnika drugiego w formie rozpylonej, uzyskuje się momentalne wiązanie na mydła, bez powstawania jakichkolwiek nieprawidłowości, przy czym cały proces może być ukończony w ciągu kilku minut. Ponieważ ilość zużywanego ługu jest zawsze tylko cząstką masy kwasów tłuszczowych, przeto czynnikiem rozpylonym powinien być ług żrący. Rozpylenie ługu nie jest sprawą trudną, wystarczy ług prowadzić ze zbiornika przez dyszę o wylocie opatrzonym siatką, przy zastosowaniu ciśnienia ok. 2 atmosfer. Kwasy ogrzane do temperatury 100° winny być podczas wprowadzania ługu stale mieszane.

Przy stosowaniu jednak kwasów tłuszczowych musi się liczyć z jakością materiału aparaturowego. Kotły względnie zbiorniki na stopione kwasy tłuszczowe, pompy itd. wykonane z żelaza ulegają niesłychanie łatwo nagryzaniu przez kwasy, efektem czego jest nie tylko niszczenie aparatury, ale i zanieczyszczenie otrzymanego mydła solami żelazowymi, wywołującymi plamy w masie mydlanej. Stąd projektuje się dzisiaj i wykonywa już w praktyce wykładanie aparatury materiałami kwasoodpornymi, a więc albo płytami szamotowymi, spajanymi takimiż kitami (jak np. kit „Höchst") albo nawet wykładanie aparatury żelaznej niektórymi masami plastycznymi kwasoodpornymi tam, gdzie temperatury nie przekraczają 150°. Wykładziny kwasoodporne szamotowe stosują już dzisiaj do aparatury stojącej pod ciśnieniem 10 atmosfer w temperaturze 180—190°, przy wielkości zbiorników 2 600 mm średnicy i 10 m wysokości.

Z innych powodów jak oksykwasy, nie nadają się również do wyrobu mydeł twardych kwasy tłuszczowe nienasycone (z wyjątkiem kwasu olejowego) względnie glicerydy tych kwasów. Utworzone bowiem z nich mydła sodowe pokrywają się po pewnym czasie składowania (w ciągu ca 14 dni od daty wyrobienia) plamami bronzowego koloru, szpecącymi produkt, niezależnie zaś od tego zjawiska mydło zaczyna wydzielać zapach przykry, przypominający zapach występujący w procesie jełczenia tłuszczów.

Powodem obu wymienionych zjawisk są produkty utlenienia nienasyconych kwasów, występujące tym intensywniej, im bardziej nienasyconego kwasu jako dodatku użyto do sporządzania twardego mydła. Jeżeli więc nienasycone kwasy tłuszczowe względnie ich glicerydy nie nadają się do wyrobu twardego mydła, to utwardzenie ich w drodze procesów hydratacji winno dać produkty zdatne do wyrobu mydeł.

Jeszcze przed kilku laty, w czasie gdy byłem zajęty w przemyśle mydlarskim, zrobiłem spostrzeżenie, że mydła toaletowe wyprodukowane na mydle podstawowym, otrzymanym ze wsadu tłuszczowego, zawierającego 10—15% tłuszczu utwardzonego pokrywały się bardzo szybko plamami bronzowymi, wydzielając równocześnie silny zapach zjełczałego tłuszczu. Przyglądając się bliżej owym powstałym plamkom zdołałem zauważyć stosunkowo łatwo ich znacznie ciemniejszy środek w porównaniu do barwy pozostałego pola. W samym środku takiej plamy stwierdziłem istnienie metalu,

przeważnie niklu. Zastanawiając się ówcześnie nad przyczyną owego zjawiska przyszedłem do przekonania, że powodem występowania plam są ziarenka niklu, a więc katalizatora używanego przy hydratacji, który pomimo ówcześnie najdalej posuniętych ostrożności, zawsze w pewnych bardzo małych ilościach znajdował się w masie utwardzonego oleju. Z chwilą kiedy w masie wyrobionego mydła ziarenko niklu znalazło się na powierzchni mydła, zaczynała się reakcja odwrotna, a więc odwodarzanie zachodzące pod wpływem katalizatora. Na skutek tego, z kwasów nasyconych powstawały kwasy nienasycone, a wraz z tym procesy utleniania i jełczenia, przyśpieszone działaniem metalu. Żałuję bardzo, że ówczesne warunki nie pozwoliły mi na bliższe zajęcie się tą sprawą i na opublikowanie spostrzeżeń, które pokrywają się prawie całkowicie z pracą Dra Partischa, ogłoszoną w 1937 r. w Seifensieder-Zeitung 64, 226—27, 1937. W pracy tej autor nie omawia wprawdzie wpływu cząsteczek metalicznych na kwasy utwardzone, ale omawia wogóle wpływ cząsteczek metalicznych na procesy utlenienia i jełczenia, zachodzące w twardych mydłach, zbudowanych na wsadach tłuszczowych, zawierających pewien procent kwasów nienasyconych. W wypadkach przez autora stwierdzonych zawsze powstawaniu plam towarzyszyły cząsteczki metalu osadzone w samym środku plamy, pochodzące z aparatury, lub które w jakikolwiek sposób dostały się do wsadu tłuszczowego względnie mydła i to wtedy, kiedy wsad tłuszczowy posiadał pewien procent kwasów nienasyconych względnie glicerydów tychże kwasów.

Omawiane wypadki są tak interesujące, że postanowiłem zagadnienie zachowywania się soli sodowych kwasów utwardzonych wobec metali zbadać w przyszłości dokładnie, o ile mi warunki na to pozwolą.

Głównie ze względów wyprowadzonych powyżej można w dzisiejszym stanie dodawać do wyrobu mydeł zwykłych, twardych, i to tylko mydeł do prania, nie więcej jak 15⁰/₀ tłuszczów utwardzonych, względnie utwardzonych kwasów tłuszczowych, a produkcja mydeł toaletowych wyklucza wogóle dodawanie omawianych surowców. Jeżeli więc spostrzeżenie moje znalazłoby naukowe potwierdzenie, to wtedy zagadnienie prowadzenia hydratacji tłuszczów zawierających kwasy nienasycone musiałoby bezwzględnie dochodzić do zupełnego wyeliminowania nawet śladów katalizatora w produkcie utwardzonym. Sam produkt utwardzony mógłby się nadawać całkowicie do wyrobu mydła twardego dopiero pod warunkiem dostosowania takiej aparatury mydlarskiej, która by także wykluczała dostanie się do wyprodukowanego mydła śladów cząsteczek metali z aparatury. Miałoby to olbrzymie konsekwencje gospodarcze, jeżeli uwzględnimy możność hydratacji naszych olejów roślinnych, dającej dzisiaj produkty przez przemysł mydlarski używane tylko w bardzo małym stopniu.

Pomimo tego, że procesy zmydlania tłuszczów alkaliami praktycznie stosowane są już od wieków, to jednak mechanizm reakcji zmydlania nie jest jeszcze całkowicie poznany. Pod tym względem zasługuje na uwagę praca G. K. Rowle'go, ogłoszona w „J. Soc. Chem. Ind. London 52, 48 T. 1933", który twierdzi, że alkalia i tłuszcz są czynnikami wchodzącymi ze sobą w reakcję w pierwszym jej stadium, ale że alkalia czy to w roztworze wodnym czy alkoholowym odgrywają najpierw rolę katalizatora, w pierwszym wypadku w rozszczepianiu tłuszczu na glicerynę i wolny kwas tłuszczowy, w drugim wypadku w rozszczepianiu tłuszczu także na glicerynę i wolny kwas tłuszczowy, który jednak wchodzi z alkoholem w reakcję z utworzeniem estru etylowego danego kwasu, względnie kwasów tłuszczowych. Dopiero w drugim stadium procesu wolny kwas tłuszczowy wiąże się z alkaliami na mydło, względnie alkalia zmydlają utworzony ester etylowy na mydło z regeneracją alkoholu. Pracę tę powtórzył w tymże samym roku Dr Ruemmle istotnie wyosabniając w produktach zmydlenia przerwanego w danym momencie dodaniem większej ilości zimnej wody, wolne kwasy tłuszczowe, względnie ich estry etylowe, o ile zmydlenie prowadzono w roztworze alkoholowym, wyosabniając również dwuglicerydy i monoglicerydy. Wyniki tych doświadczeń uzasadniają tezę postawioną przez Rowle'go.

Jeżeli już mówimy o mechaniźmie reakcji zmydlania, to przypomnieć muszę tezę postawioną przez Langmuira, według której szybkość zmydlania tłuszczów jest tym większa im mniej nienasyconych kwasów tłuszczowych zawiera dany glicerыd. To znaczy, że najszybciej zmydlają się tłuszcze zawierające w swoim składzie kwasy nasycone przy najmniejszej ilości kwasów nienasyconych. Jednakowoż w procesach technicznych zupełne zmydlenie glicerydu o dużej ilości kwasów nasyconych trwa zawsze co najmniej kilka godzin. I tak np. tłuszcz kokosowy, zawierający glicerydy kwasów mirystynowego $C_{14}H_{28}O_2$ (18,5⁰/₀) i laurynowego $C_{12}H_{24}O_2$ (57,5⁰/₀) oprócz tego 9,5⁰/₀ kwasu kaprylowego $C_8H_{16}O_2$, 4,5⁰/₀ kwasu kaprynowego $C_{10}H_{20}O_2$, 7,5⁰/₀ kwasu palmitynowego $C_{16}H_{32}O_2$, 3⁰/₀ kwasu stearynowego $C_{18}H_{36}O_2$, a tylko 5⁰/₀ kwasu olejowego $C_{18}H_{34}O_2$ i 1⁰/₀ kwasu linolowego $C_{18}H_{32}O_2$, a więc składający się prawie całkowicie z glicerydów kwasów nasyconych wymaga do całkowitego zmydlenia z roztworem wodnym alkalii ca 4 godziny, oleje zbudowane z glicerydów kwa-

sów nienasyconych, jak olej kotonowy wymaga w takich samych warunkach 70 godzin do zmydlenia, a olej lniany 76 godzin.

Wyłoniła się więc kwestia, czy nie możnaby przyśpieszyć procesów zmydlania dodatkiem jakichś katalizatorów. Rok ubiegły przyniósł pod tym względem ciekawą pracę P. J. Smitha, który celem przyśpieszenia reakcji zmydlania zastosował katalizatory w postaci fenolu, krezolu, naftolu i thymolu, w ilości 0,5—1$^0/_0$ w stosunku do wsadu tłuszczowego, uzyskując istotnie znaczne przyśpieszenie reakcji zmydlenia. I tak wobec α-naftolu zmydlenie kokosu nastąpiło w ciągu 40 minut, oleju kotonowego wobec α-naftolu a także i wobec β-naftolu w ciągu 40 minut, oleju lnianego wobec α-naftolu także w ciągu 40 minut.

O ile istotnie uzyskuje się znaczny zysk na czasie, to o tyle zapach nadany mydłu przez wymienione substancje, aczkolwiek wzięte w tak nieznacznym stosunku, nie pozwala na stosowanie ich praktyczne, jak również przeciwko stosowaniu tych katalizatorów przemawia ogromnie zwiększona korozja aparatury. Byłoby interesujące stwierdzenie, czy do zwiększenia szybkości zmydlania przyczynia się istnienie grupy OH w związkach, czy więc np. eterowe związanie tej grupy w postaci np. eteru metylowego β-naftolu, tak zw. „neroliny" również okazywałoby działanie katalityczne w zwiększeniu szybkości reakcji. Pracę w tym kierunku rozpocznę niebawem.

Należy również zaznaczyć, że dobrym katalizatorem, nie pozostawiającym w mydle żadnego zapachu jest „bentonit" amerykańska glinka koloidalna, będąca krzemianem glinowym, względnie glinokrzemianem.

Z nowszych kierunków w mydlarstwie należy zanotować usiłowania wprowadzenia do masy mydlanej odpowiednio przerobionych ługów sulfitowych, otrzymywanych w ogromnych ilościach przy produkcji celulozy. Ługi te stanowią znaczny balast fabryczny, a przerabianie ich na alkohol, na kleje i inne produkty nie rozwiązuje jeszcze ich nadmiernego gromadzenia się. Jak wiadomo, zawierają one w sobie sole wapniowe kwasu lignino-sulfonowego, nadającego ługom zabarwienie ciemno brunatne. W tym stanie dodanie ich do mydła powoduje ciemnienie produktu, aczkolwiek równocześnie następuje podniesienie zdolności myjącej i podniesienie zdolności zwilżania, co zwłaszcza w tkactwie ma wielkie znaczenie. Ostatnio udało się prof. Paulsenowi z Berlina przy współudziale jednej z większych fabryk mydlarskich tamże w ten sposób przygotować ług sulfitowy, że mydła sporządzone z dodatkiem tego ługu są barwy jasno brązowej. Tak spreparowany ług nadaje się podobno doskonale do napełniania mydeł zwłaszcza szarych i mydło o 20$^0/_0$ kwasów tłuszczowych ma się niczem nie różnić od normalnych szarych mydeł. Mydła zaś napełnione ługiem sulfitowym spreparowanym, o zawartości 10$^0/_0$ kwasów tłuszczowych mają się znakomicie nadawać do prania tkanin, zwłaszcza zawierających w swoim składzie cięte włókna syntetyczne. Spreparowanie ługu sulfitowego polega prawdopodobnie na wydzieleniu innych ciał występujących w ługu, jak żywic, cukrów etc. i na zamianie soli wapniowej kwasu lignino-sulfonowego na sól sodową tegoż kwasu. Sól tę otrzymuje się również w postaci biało-żółtego proszku, występującego w handlu pod nazwą „proszek Zewa". Proszek ten wykazuje znaczne zdolności myjące i dodany do mydła przyczynia się do zwiększenia jego zdolności myjących; podobnie jak preparat Paulsena daje towar, który wykazywać ma doskonałe rezultaty w myciu i nawilżaniu tkanin, w porównaniu jednak do wspomnianego preparatu nadaje się szczególnie jako dodatek do proszków mydlanych, nie zmieniając ich barwy. Proszek bowiem „Zewa" aczkolwiek sam barwy jasno-żółtej, w zetknięciu z wodą zmienia swoją barwę na bronzową, ponieważ jednak przy używaniu proszków mydlanych do mycia stosunek proszków do wody wyraża się jak 1:300, więc pociemnienie roztworu myjącego nie daje się nawet zauważyć. Sciemnienie zaś mydła napełnionego proszkiem „Zewa", a zwłaszcza mydła toaletowego nie powinno być przeszkodą, gdyż przecież ciemne mydła angielskie znane pod nazwą „Pear's Soap" cieszą się dużym wzięciem.

Napełnianie mydeł spreparowanymi ługami sulfitowymi czy też proszkiem „Zewa" związane jest z koniecznościami gospodarczymi Niemiec, wymagającymi zmniejszenia procentowości kwasów tłuszczowych w mydłach i uzasadnione jest rzeczowo dodaniem substancji mającej znaczne zdolności myjące.

Napełnianie mydeł „Tylozą" jest także zdążaniem do zmniejszania procentowości kwasów tłuszczowych w mydłach. Tyloza zwłaszcza marki „Tylose Sap. 25." preparat celulozowy o znacznej zdolności rozpuszczania się w wodzie i tworzenia gęstych syropów o dużej zdolności emulgacyjnej jest produktem firmy „Kalle & Comp. — Wiessbaden — Biebrich". Mydła jednak zbudowane na podstawie dodanej Tylozy muszą zawierać znaczniejszy procent wolnych alkalii.

W produkcji mydeł toaletowych zdąża się do przejścia z procesu periodycznego na proces ciągły. Aparatura stosowana składa się z opisanych poniżej elementów. Mydło zgotowane w kotle przechodzi do pośredniczącego zbiornika, skąd wąskim strumieniem spływa na stalowe walce

chłodzone od wewnątrz zimną, przepływającą przez nie wodą. Po przejściu na ostatni walec (walców jest zwykle cztery) noże palczaste zeskrobują mydło, które w postaci wiór dostaje się na taśmę transportową, odprowadzającą je do suszarni taśmowej. W suszarni taśmowej o odpowiedniej dużej zdolności wentylacyjnej w temperaturze 36—40° traci mydło ca 20% wody. Wióra wysuszone przechodzą do zbiornika (sila), skąd przez wagę automatyczną dostają się do mieszalnika. W mieszalniku zarabia się je farbą i zapachami, poczem wióra przechodzą na maszynę walcową zwaną „broyeza" (10-walcową). Jednorazowe przejście przez dziesięć walców przygotowuje roztarcie mydła w sposób dostateczny, tak że z broyezy mydło przechodzi odrazu do pelouteuzy o głowicy ogrzewanej prądem elektrycznym. Z tej ostatniej maszyny wychodzi mydło w postaci sztangi, o przekroju odpowiadającym założonemu szablonowi, poczem pokrajane automatyczną krajalnicą dostaje się do automatycznej prasy, nadającej mydłu żądaną postać. Dalsza obróbka jest już obróbką upiększającą, a więc opakowaniem, etykietowaniem etc.

Cała aparatura funkcjonuje bez zarzutu o ile mydło zgotowane i wysuszone odpowiada wszystkim żądanym warunkom, a więc o ile mydło posiada właściwą plastyczność uwarunkowaną odpowiednią zawartością wody, soli i wolnych alkalii. Duży wpływ na plastyczność masy wywiera również i skład wsadu tłuszczowego, który powinien być stale jednostajny i składać się np. z 62% łoju, 20% smalcu, 4% oliwy, 13% kokosu, i 1% kalafonii. Ilość wolnych alkalii — jak wiadomo — w mydle suchym nie powinna przekraczać 0,15%, w przeciwnym bowiem razie mydło pokrywa się nalotem Na_2CO_3, a ilość soli kuchennej nie powinna przekraczać 0,5%, powyżej bowiem tej zawartości mydło staje się kruche i sypkie. Jeżeli wszystkie te momenty są zachowywane, co zwłaszcza w obecnym stanie gospodarki tłuszczowej jest rzeczą bardzo trudną, to można mieć nadzieję, że praca w ciągłym procesie produkcyjnym przejdzie bez przeszkód. W całej tej ciągłej aparaturze najważniejszym elementem jest suszarnia. Winna ona dostarczać wiór mydlanych o zupełnie jednakowym procencie wody. Niejednolicie wysuszone wióra są bowiem powodem niezwykle przykrych zjawisk, objawiających się pękaniem mydła wzdłuż osi wyciąganej sztangi i powstawaniem łusek na powierzchni mydła. Wytłumaczenie tych zjawisk znajdujemy w pracy Krönera z 1936 r. i w pracy rosyjskiej Tjutjunikowa, Pleszkowa i Noskowa z 1937 r. Autorzy wytłumaczenie tych zjawisk znajdują w następujących momentach.

Mydło, jak wiadomo, jest koloidem i jako takie okazuje zdolności pęcznienia przy nabieraniu wody. Jasne więc jest, że podczas używania mydła szybciej nabierać będzie wody i dochodzić do pewnego stanu nasycenia mydło zawierające pewien procent wody, aniżeli mydło przesuszone.

W tym samym więc czasie otrzymamy w kawałku mydła cząstki więcej i mniej napęczniałe. Odwrotnie znowu cząstki mydła zawierające pewien procent wody wymagają dłuższego czasu do zmniejszenia jej ilości, jak cząstki bardziej wysuszone. Jeżeli więc na broyezie mydło traci część swojej wilgotności lub nabiera część wilgoci zależnie od warunków, to o ile materiał jest niejednolicie wysuszony, znajdą się obok siebie cząstki o różnej zawartości wody, a więc więcej i mniej napęczniałe. Efektem tego musi być zmiana napięcia powierzchniowego między cząsteczkami, rezultatem zaś tego powstawanie pęknięć. Jeżeli więc przy ruchu suszarni zauważy się niejednolite wysuszenie, konieczne jest pozostawienie mydła już po przejściu przez walce broyezy w spoczynku co najmniej przez jedną noc, czasem przez dwie do cztery doby. Wtedy nastąpi dzięki zjawiskom pęcznienia wyrównanie niejednolitości zawartości wody (woda z cząstek bardziej wilgotnych przejdzie do cząstek mniej wilgotnych lub suchszych) i mydło takie poddane prasowaniu w pelouteuzie nie pęka ani też nie wykazuje łusek. Tym się też tłumaczy, dlaczego kawałki zupełnie dobrego mydła, otrzymanego ze sztangi pelouteuzy muszą być natychmiast poddane sztancowaniu. Jeżeli bowiem kawałki takie pozostawi się bez sztancowania przez noc, to zależnie od warunków wilgotności w ubikacji fabrycznej powierzchnia mydła omawianego albo napęcznieje wodą albo ją częściowo utraci, natomiast wewnętrzna część mydła pod względem zawartości wody pozostanie niezmieniona. W efekcie na skutek zmiany w napięciu powierzchniowym cząsteczek kawałki takiego mydła poddane działaniu prasy wykażą pęknięcia względnie łuski.

Według Tjutjunikowa i tow. poza omawianymi momentami również praktycznie przez nich stwierdzonymi, występują jeszcze następujące zjawiska w samej pelouteuzie, a względnie w jej głowicy. — Mydło wychodzące z głowicy maszyny pokonać musi opór na swojej powierzchni, opór wywołany tarciem jego o ściany głowicy. Odbić się to musi na zwolnieniu szybkości przechodzącego przez głowicę materiału. Równocześnie jednak ślimacznica wciska stale głowicę w nowe partie mydła, dążąc do wypchania ich przez otwór głowicy. Dzięki mniejszym oporom tarcia cząsteczek mydła w stosunku do siebie posiadają cząsteczki wewnętrzne większą szybkość, aniżeli cząsteczki mydła leżące na po-

wierzchni. Występują więc dwa momenty sił działających, a mianowicie: ponieważ masa mydła jest plastyczna, cząsteczki wewnętrzne pod wpływem cząsteczek zewnętrznych, leżących na powierzchni hamują swoją szybkość przepływu, występuje więc moment ściskania, natomiast cząsteczki zewnętrzne, leżące na powierzchni pod wpływem cząsteczek wewnętrznych powiększają swoją szybkość, występuje więc moment ciągnienia. W masie mydła jednolitej pod względem zawartości wody oba te momenty sił równoważą się, w masie natomiast niejednolitej pod względem zawartości wody wymienione siły nie równoważą się, efektem czego jest powstawanie pęknięć, rys i łusek.

Ta techniczna część zagadnienia musi się wiązać ze stroną chemiczną względnie fizykochemiczną zagadnienia. Chodzi mianowicie o stwierdzenie, czy sole sodowe różnych kwasów tłuszczowych wchłaniają wodę z tą samą szybkością, czy też z szybkością różną. Gdyby bowiem szybkość wchłaniania wody dla soli sodowych różnych kwasów tłuszczowych była różną, to istotnie jednolitość zawartości wody w masie mydlanej zależałaby w wysokim stopniu od jakości wsadu tłuszczowego, wziętego do zmydlania.

W odpowiednio skonstruowanym przyrządzie, którym było kołowe mięszadło osi poziomej, a na obwodzie którego to koła umieszczono półeczki, mierzono szybkość pochłaniania wody przez mydła sodowe różnych kwasów tłuszczowych. Obrót osi, a więc obrót koła uregulowano w ten sposób, że zanurzanie w wodę mydła uformowanego w pastylkę jednogramową i umieszczonego na półeczce odbywało się co jedną minutę. Woda, do której zanurzano pastylki mydlane, otrzymane z mydła suchego, posiadała temperaturę 18—23°, ażeby uniknąć zbyt szybkiego rozpuszczania się mydeł w wodzie. Zauważono przy tym, że mydło w pierwszym stadium najpierw pochłania wodę, przechodząc przez zjawisko pęcznienia, a osiągnąwszy pewne maksimum napęcznienia wchodzi dopiero w stadium drugie, którym jest rozpuszczanie się mydła.

Badając szybkość pęcznienia mydeł różnych kwasów spostrzeżono, że szybkość dla soli sodowych kwasu laurynowego, palmitynowego i kwasu stearynowego, a więc dla kwasów nasyconych, była taka sama, a dla tych samych mydeł zawierających ca 15% wody, znacznie większa, jak dla mydeł suchych. Ponieważ zaś szybkość rozpuszczania jest wprost proporcjonalna do szybkości pęcznienia, przeto mydła suche rozpuszczają się powolniej, jak mydła o 15% wody. W porównaniu do mydeł sodowych wspomnianych kwasów szybkość pęcznienia, a tym samym szybkość rozpuszczania się mydeł kwasów nienasyconych, a więc rycynolowego $C_{18}H_{34}O_3$ i olejowego jest znacznie większa a dodatek mydeł kwasów nienasyconych do mydeł kwasów nasyconych zwiększa zdolność pęcznienia i rozpuszczania się tych ostatnich.

Równocześnie ze wzrostem pęcznienia zmniejsza się twardość badanych mydeł, twardość badana głębokością zanurzania się igły w masie mydła, przy czym obciążenie igły było dla wszystkich mydeł takie samo. Wyjątkiem w zachowaniu się mydeł pod tym ostatnim względem było zachowanie się soli sodowej kwasu laurynowego, głównego składnika tłuszczu kokosowego. Mydło to pomimo wchłonięcia znacznych ilości wody wykazało dużą twardość (co się zresztą zgadza z praktyką, mydła bowiem kokosowe zachowują dużą twardość pomimo znacznej zawartości wody). Twardość np. soli sodowej kwasu laurynowego o 36,9% wody jest większa, aniżeli mydła sodowego, otrzymanego z oleju bawełnianego o 21,3% wody.

Reasumując wyniki badań dochodzą autorzy do przekonania zgodnego z praktyką, że obok wspomnianych poprzednio momentów, a więc ilości soli, ilości wolnych alkalii, i równomierności zawartości wody, czynnikiem wpływającym na zachowanie się mydła w pelouteuzie jest także jakość wsadu tłuszczowego. Tłuszcz kokosowy ze względu na własności ostatnio wspomnianego mydła kwasu laurynowego, posiada i wielką zdolność pęcznienia i znaczną szybkość pęcznienia, a ponieważ moc tej soli jest wielka więc tym samym przeciwstawia się siłom działającym u wyjścia z głowicy pelouteuzy, dając w rezultacie efekt korzystny w postaci dobrze zachowującego się mydła.

Dodanie zaś do wsadu tłuszczowego oleju, a więc tłuszczu zawierającego kwasy nienasycone, względnie tłuszczu kokosowego, zawierającego kwas laurynowy o większej zdolności pęcznienia, przyśpiesza zdolność pęcznienia mydeł kwasów nasyconych, doprowadzając tym samym do jednolitości w zawartości wody mydła w mięszalniku lub w broyezie, ewentualnie wyrównując pewne niedokładności w działaniu suszarni.

W porównaniu do tych istotnych przyczyn wywołujących otrzymywanie dobrego lub pękającego mydła środki inne, zdążające do wywołania plastyczności masy mydlanej przy jej ewentualnej kruchości, jak dodawanie lanoliny, olejów wazelinowych, wazeliny, kazeiny, mają znaczenie podrzędne.

Zwrócić należy jednak uwagę, że ostatnio omawiane środki winny być dodawane nie w postaci swoistej, ale w postaci zemulgowanej w odpowiednim emulgatorze. Takim np. emulgatorem

jest sól kwasów stearynowego, olejowego lub palmitynowego i trójetanolaminy $N(CH_2 . CH_2OH)_3$, rozpuszczająca się nie tylko w wodzie, ale i w olejach mineralnych i znakomicie emulgująca z wodą oleje mineralne, olejki eteryczne, w dodatku doskonale zmiękczająca skórę.

Pomijając przedstawienie nowych zdobyczy w dziedzinie produkcji mydeł leczniczych i odkładając je do ewentualnego następnego artykułu, pragnę zatrzymać się jeszcze nad krótkim opisem dwu nowych sposobów zmydlania tłuszczów. Pierwszym z nich jest proces ciągły, zastrzeżony patentem amerykańskim Nr 2058781 z dn. 27/X. 1936, sposób zmydlania wypracowany przez Ralfa Burnsa, własność firmy „Refining Inc. Reno-Nevada U. S. A". Sposób ten polega na następującej zasadzie. Mięszaninę tłuszczów, względnie olejów z 23,5% ługu żrącego po dokładnym zmięszaniu ogrzewa się w wężownicy w temperaturze od 205—260°. Długość rur wężownicy wynosi 300 m, średnica 12,7 mm. — W tych warunkach zmydlanie zachodzi bardzo szybko. Po ochłodzeniu do temperatury 227° wprowadza się mydło w postaci rozpylonej do komory, w której spotyka się ono ze strumieniem ciepłego powietrza, osiadając na dnie komory w postaci drobnych ziarenek.

Sposobem drugim jest tzw. „system Descha" opracowany przez J. Schaala w Hamburgu i T. Dethlefsena w Paryżu. — Jeszcze w r. 1933 ogłosił pierwszy z wymienionych autorów sposób zmydlania tłuszczów w drodze szybkiej, sposób dostarczający jednak mydeł klejowych, zawierających w sobie całą ilość gliceryny. Mydła te okazywały silne zdolności pocenia się, musiały być więc sprzedawane w opakowaniu celofanowym, aczkolwiek użytkowo były bardzo przyjemne. Z chwilą kiedy zapotrzebowanie gliceryny, szczególnie do celów wojennych, spowodowało w Niemczech wydanie ustawy zabraniającej wypuszczania na rynek mydeł zawierających w sobie glicerynę, a równocześnie kiedy i w krajach bogatych w tłuszcz nieodprowadzanie gliceryny w ostrej walce konkurencyjnej, pomimo małych kosztów wytwarzania wspomnianych mydeł klejowych stało się nierentowne, zaczął system Schaala wykazywać tendencję do wycofywania się z przedsiębiorstw mydlarskich.

W tych warunkach widzieli się wynalazcy zmuszeni do podjęcia zmiany dotychczasowej metody, rezultatem czego było opracowanie zmydlania tłuszczów systemem nazwanym „Descha". Jest rzeczą charakterystyczną, że w publikacjach dotyczących tego systemu wynalazcy nigdzie nie podają szczegółów metody, a zwłaszcza nie podają stosunku ilościowego pomiędzy tłuszczem, a mocą i ilością używanego ługu. W publikacji z października 1936 r. zamieszczonej w czasopiśmie „Oele, Fette, Wachse" wyraźnie podają autorzy, że wymienienie szeregu szczegółów nie jest możliwe w drodze pisemnej i pragnących zapoznać się z ich metodą odsyłają do tych fabryk mydlarskich, które stosują już omawiany sposób, a które stoją z autorami w odpowiednim kontakcie. Jak z tego wynika, sposób omawiany nie nadaje się widocznie do opatentowania, a ma służyć wynalazcom jako źródło dochodu przez ściąganie opłat od petentów. Natomiast w publikacji wymienionej jak też i zamieszczonej w czasopismach „Seifensieder Zeitung" z 1936 r. i „Fette und Seifen" z 1937 r. opisuje Schaal aparaturę służącą do produkcji mydeł systemem „Descha". Podaje tam także ogólnie niektóre momenty charakteryzujące pracę. Aparaturą do omawianego celu służącą jest kocioł żelazny, o podwójnych ścianach, o pojemności pozwalającej na przeróbkę wsadu tłuszczowego w ilości nawet do 5 000 kg. Między ścianami obu kotłów krąży para o ciśnieniu 4 –6 atmosfer, co odpowiada temperaturze 140—160° (ewentualnie ułożona jest w kotle parowa wężownica). Kocioł musi być opatrzony bardzo silnym mieszadłem, pozwalającym na mięszanie gęstej masy nie tylko w kierunku poziomym, ale i w kierunku pionowym i to z góry na dół. Mieszadłem takim jest mieszadło w postaci ślimacznicy, osadzone na osi pionowej, przy czym poszczególne tarcze ślimacznicy posiadają średnicę zmniejszającą się w kierunku z góry na dół. Spód kotła opatrzony jest zasuwą względnie wentylem zasuwowym, o średnicy conajmniej 150 mm, pozwalającym na opróżnienie kotła z masy gęstej podczas ciągłego ruchu mieszadła. Kocioł opisany jest kotłem amerykańskim tzw. „Crutscher". Stosunek tłuszczu względnie wsadu tłuszczowego do ługu sodowego tak pod względem ilości tego ostatniego, jak też i jego stężenia, pozwala na otrzymywanie mydła o zawartości 78% kwasów tłuszczowych, a więc normalnego mydła toaletowego, które przeszło przez proces suszenia. Pozwala również na otrzymanie mydła toaletowego o 68—70% kwasów tłuszczowych, o ile do zmydlenia użyto ługu o mniejszym stężeniu.

Masa po zmydleniu, które trwa jedną do dwu godzin, zostaje poddana wysoleniu roztworem wodnym soli kuchennej, ewentualnie ługiem, przy czym wysalanie prowadzi się normalnie dwukrotnie, otrzymując mydło o zawartości 1% gliceryny, względnie trzykrotnie, otrzymując mydło o zawartości ½% gliceryny. Reszta gliceryny przechodzi do ługu dolnego. Ażeby ług osadzał się dobrze z gęstej masy muszą być zachowane odpowiednie

warunki tak temperatury, jak też stosunków ilościowych i koncentracji używanych do wysolenia roztworów, które to warunki stanowią również integralną część systemu „Descha", nie są więc podane w literaturze z materialnych względów. Czas potrzebny do wysolenia wynosi 3—4 godziny. Dalsze procesy polegają na krótkotrwającym odparowaniu masy do oznaczonej koncentracji i zmydleniu nadmiaru wolnych alkalii kwasami tłuszczowymi. I te momenty są zebrane systematycznie, wymagając ścisłego stosowania kolejności. Wykończenie omawiane nie zajmuje więcej czasu, jak ca 2 godziny, tym samym cały proces zmydlania ukończony jest w ciągu 8 godzin.

Podane momenty przypominają proces otrzymywania mydeł, tzw. rosyjski, stosowany przed wojną na terenie dawnego zaboru rosyjskiego i w samej Rosji. Wsad tłuszczowy umieszczano również w kotle o podwójnych ścianach, ogrzewając również parą o ciśnieniu 4—6 atmosfer. Ługu o mocy 36° Bé (30% NaOH) dodawano powolnym strumieniem przy ciągłym ruchu mięszadła, w ilości 50% w stosunku do wagi wsadu. Po kilku minutach od początkowego momentu dodawania ługu następowało zemulgowanie masy, która to emulsja utrzymywała się w postaci jednorodnej mięszaniny, aż do samego końca dodawania ługu, co trwało przy wsadzie 1 000 kg ok. 1 godzinę. Po owym czasie następowało rozdzielenie się masy na krupki mydła pływające w niezmydlonym tłuszczu. Ruch mieszadła odbywał się stale. Mniej więcej po upływie jednej godziny występowało gęstnienie masy przy równoczesnym silnym podnoszeniu się jej, przy czym masa przybierała charakter gąbczasty. Po kilku minutach następowało opadnięcie i zmiana na zupełnie jednorodne, płynne mydło klejowe. Po wylaniu do form i zastygnięciu otrzymywało się z wsadu tłuszczowego zawierającego 85% łoju i 15% kokosu mydło o zawartości 60—65% kwasów tłuszczowych, które poddane suszeniu szło do przeróbki mechanicznej.

Ogólnie biorąc, różnica między systemem „Descha" a tzw. rosyjskim sposobem przedwojennym polega prawdopodobnie przede wszystkim na stosowaniu ługu sodowego o znacznie wyższej koncentracji, a po drugie na zastosowaniu wysalania i otrzymywaniu ługu dolnego, zawierającego glicerynę. Ponieważ w systemie „Descha" przy użyciu większych koncentracji ługu sodowego otrzymuje się masę gęstszą, nie wylewającą się samorzutnie z kotła, więc trzecią różnicą między obu tymi sposobami jest różnica aparaturowa, wyrażająca się stosowaniem znacznie silniejszych mieszadeł.

Korzystną stroną systemu „Descha" jest otrzymywanie mydła o 78% kwasów tłuszczowych, które wylane pomiędzy chłodzące walce daje odrazu wióra mydlane, zdatne do przeróbki mechanicznej na mydło toaletowe. Wyrzucenie zaś suszarni pokrywa z nadwyżką koszt zwiększonego zużycia popędu mechanicznego dla obrotu mięszadła.

Niezależnie od otrzymywania mydeł o zawartości 78% pozwala system „Descha" również na otrzymywanie mydeł o zawartości kwasów tłuszczowych o 10% mniejszej w porównaniu do wspomnianych poprzednio mydeł. Mydła te od 68—70% kwasów tłuszczowych uzyskane także z wiór mydlanych otrzymywanych na walcach chłodzących nadają się również odrazu do przeróbki mechanicznej. Wygląd zewnętrzny, zachowanie się podczas mycia, zachowanie się w trakcie przeróbki mechanicznej ma się nie różnić niczem od mydeł pełnotłuszczowych, zawierających 78% kwasów tłuszczowych. Pozwala więc to również na znaczne zmniejszenie kosztów produkcji przez znaczne zmniejszenie zużycia materiałów tłuszczowych. Fabryka przerabiająca dziennie ca 3 000 kg tłuszczu, zaoszczędza tą drogą ca 7 800 kg tłuszczu miesięcznie, względnie 93 600 kg rocznie plus oszczędność na opale przez usunięcie suszarni.

System „Descha" pozwala również i na produkcję mydeł o mniejszej jeszcze zawartości kwasów tłuszczowych, przy czym dolną granicą jest granica 50% zawartości kwasów tłuszczowych.

Brak miejsca nie pozwala mi na zreferowanie prac dotyczących stwarzania środków myjących, mających za zadanie przeprowadzenie równomierności w zwilżaniu tkanin, idących do farbowania, względnie apretury. Środki te w przeciwieństwie do mydeł normalnych są odporne na działanie ośrodka kwaśnego lub wody zawierającej znaczne ilości węglanów wapniowych. Ten sam brak miejsca nie pozwala mi na zreferowanie prac dotyczących aparatury i jej zmian, nie tylko konstrukcyjnych, ale też i zmian w składzie stosowanych materiałów aparaturowych. Będę się starał w najbliższej pracy uzupełnić wspomniane braki.

Inż. BOGDAN WOLFF
Katowice.

O produkcji gliceryny w Polsce

Uwagi ogólne.

Glicerynę otrzymuje się jako produkt uboczny przeróbki tłuszczów na mydła lub stearynę albo za pomocą fermentacji cukrowej. Na drodze fermentacyjnej wytwarzano ją dotychczas tylko w czasie Wielkiej Wojny, gdyż w czasach pokojowych metoda ta nie kalkuluje się. Gliceryna jest produktem wartościowym, ważnym dla obrony kraju jako surowiec dla wyrobu nitrogliceryny, powinno się więc dbać o maksymalne wydobycie jej z tłuszczów.

Scisłe dane o obecnej produkcji gliceryny w Polsce dość trudno jest podać, gdyż nie ujmują tego żadne oficjalne statystyki. Stąd niżej podane liczby mają raczej znaczenie orientacyjne.

Roczne zużycie tłuszczów w mydlarstwie i w przemyśle stearynowym wynosi ok. 40 000 ton, co odpowiada możliwości produkcji ok. 4 000 ton gliceryny. Rzeczywista produkcja wynosi ok. 1 500 ton gliceryn destylowanych oraz ok. 500 ton tzw. „saponifikatu". Ilości te zużywamy w kraju, gdyż roczny eksport gliceryny nie przekracza 100 ton. Wykorzystujemy więc ok. 50% gliceryny zawartej w tłuszczach. Reszta spływa do kanałów wraz z ługami pomydlanymi lub pozostaje w mydle jako kilkuprocentowa nieużyteczna domieszka.

Ogólną wydajność gliceryny możnaby zwiększyć do 90% i w ten sposób uzyskać dla eksportu 1 600—1 200 ton gliceryny wartości ok. 3 000 000 zł. Wymagałoby to jednak ustawowego zmuszenia mydlarstwa do produkcji mydeł z wysoko rozszczepionych kwasów tłuszczowych (95%) oraz wybudowania kilku regionalnych rozszczepialni dla rozszczepiania tłuszczów metodą autoklawową. Kontrola byłaby łatwa, gdyż analitycznie można łatwo stwierdzić, czy mydło wyprodukowano z kwasów tłuszczowych, czy z nierozszczepionego tłuszczu. Należy jednak zaznaczyć, że nawet Niemcy wykorzystujący do ostatka swe surowce nie zastosowały jeszcze takich rygorów do uzyskania maksymalnej wydajności gliceryny.

Produkcja gliceryny w przemyśle stearynowym i w mydlarstwie.

Przemysł stearynowy wydobywa ok. 90% gliceryny z tłuszczów. Zmusza go do tego tok produkcji stearyny i oleiny. Aby otrzymać dobrą stearynę z dobrą wydajnością, trzeba tłuszcze możliwie wysoko rozszczepić i otrzymane kwasy przedestylować pod próżnią z parą wodną. Im niższe rozszczepienie, tym więcej gliceryny zostaje w kwasach i tym gorsza jest stearyna.

Przemysł mydlarski wydobywa tylko ok. 40% gliceryny z tłuszczów. Ta niska wydajność tłumaczy się tym, iż wydobycie gliceryny nie jest warunkiem „sine qua non" produkcji mydła z tłuszczów. Normalnie mydlarze otrzymują tylko tyle gliceryny ile przechodzi jej do odpadkowych ługów pomydlanych. Z ługów tych wydobywa się glicerynę przez zagęszczenie i destylację pod próżnią z parą wodną.

Mydła można produkować równie dobrze z kwasów tłuszczowych jak z tłuszczów nierozszczepionych. Mydlarnie powinny więc „rozszczepić" swe tłuszcze przed przeróbką i wydobyć z nich glicerynę. Większe polskie mydlarnie już prawie wszystkie przeszły na rozszczepianie i otrzymują 70—90% gliceryny, zależnie od zastosowania metody rozszczepiania. Znaczna ilość mniejszych mydlarń pracuje jednak wyłącznie tłuszczami nierozszczepionymi i wypuszcza ługi pomydlane do kanałów, nie mogąc ich korzystnie sprzedać.

Produkcja gliceryny z ługów pomydlanych.

Ługi pomydlane powstają jako produkt odpadkowy przy wyrobie mydeł „wysalanych". Zawartość w nich gliceryny zależy od metody wysalania, stosowanej przy produkcji rozmaitych gatunków mydła.

Mydła toaletowe. Pośrednim etapem produkcji mydła jest wytworzenie „kleju mydlanego". Dzięki temu, że osnowa tłuszczowa mydeł toaletowych zawiera zazwyczaj mało tłuszczu kokosowego, można otrzymany klej mydlany wysolić kilkakrotnie całkowicie „na ziarno" i w ten sposób przeprowadzić glicerynę z 80%-ową nawet wydajnością do ługów pomydlanych. Dopiero po usunięciu gliceryny wysala się „na maź" i otrzymuje prawidłowe mydło podstawowe. Takie kilkakrotne wysolenie jest najwygodniejszym i najlepszym sposobem wydobycia gliceryny, gdyż jednocześnie przyczynia się do znacznego oczyszczenia mydła. Metodę tę można jednak stosować tylko przy produkcji mydeł z osnowy tłuszczowej, ubogiej w tłuszcz kokosowy.

Mydła do prania. Mydła te stanowią główny produkt naszego przemysłu mydlarskiego. Osnowa ich zawiera 40—60% tłuszczu kokosowego, co jest nieodzowne dla uzyskania mydła dobrze pieniącego również w twardej wodzie. Przy

tak dużej zawartości tłuszczu kokosowego nie można już kleju wysalać „na ziarno“, lecz tylko odrazu „na maź“, wskutek czego zależnie od technicznego przeprowadzenia tego procesu (ewentualny „przedwar“ tłuszczów niekokosowych) przechodzi ok. 30—60% gliceryny do ługu pomydlanego. Reszta pozostaje jako 2—4%-owa, praktycznie nieużyteczna domieszka w mydle.

Mydła maziste oraz mydła produkowane „na zimno“ lub na „półciepło“ zatrzymują wogóle całą ilość gliceryny zawartej w osnowie tłuszczowej. Wytwarzanie tych mydeł jest dość rozpowszechnione, gdyż nie wymaga drogiej aparatury, a tylko umiejętności mydlarskiej.

Ługi pomydlane zawierają 3—10% gliceryny, dużo soli kuchennej oraz zanieczyszczenia usunięte z mydła. Ługi te oczyszcza się od substancji organicznych i zagęszcza w specjalnych wyparkach pod próżnią aż do zawartości 80% gliceryny. Przy oczyszczaniu i zagęszczaniu traci się ok. 6% gliceryny. W ten sposób otrzymuje się produkt handlowy, zwany „gliceryną ługową“, będący surowcem dla produkcji gliceryny dynamitowej.

Produkcja gliceryny w mydlarstwie za pomocą rozszczepiania.

Zależnie od użytej metody rozszczepiania, jakości aparatury i skrupulatności dozoru, otrzymuje się z 1 000 kg osnowy tłuszczowej mydła jędrnego ok. 80—120 kg gliceryny saponifikacyjnej. Z identycznej ilości tłuszczu nierozszczepionego otrzymuje się 40—60 kg gliceryny ługowej. Porównanie ceny obydwu gatunków gliceryny wystarcza, aby się zorientować w finansowych korzyściach rozszczepiania. Saponifikat można wybielić na glicerynę techniczną bieloną i w ten sposób uzyskać jeszcze lepsze ceny. Z gliceryną ługową uczynić tego nie można.

Kwasy tłuszczowe można zmydlić za pomocą taniej sody, podczas gdy tłuszcze neutralne trzeba zmydlać drogim ługiem sodowym. Daje to również poważne oszczędności.

Na zmydlenie 1 000 kg nierozszczepionej osnowy mydeł jędrnych zużywa się ok. 170 kg ługu sodowego wartości ok. 83 zł. Przy zmydleniu tej ilości w postaci rozszczepionej można ok. 70—80 kg ługu zastąpić sodą amoniakalną. Oszczędność wtedy wynosi ok. 24 zł, co w dużej mierze pokrywa koszta rozszczepiania. Wobec tego, że prawidłowa przeróbka ługów na glicerynę ługową wymaga również specjalnej aparatury i pociąga za sobą koszta — można przyjąć, iż oszczędność wskutek zmydlania sodą pokrywa różnicę kosztów produkcji saponifikatu i gliceryny ługowej. Cała więc nadwyżka wartości 80—120 kg bielonego saponifikatu w stosunku od 40—60 kg gliceryny ługowej stanowi po odliczeniu kosztów ogólnych zysk przedsiębiorcy.

Przy rozważaniach takich interesuje jednak producenta mydła zasadnicza dla niego kwestia, czy nie będzie musiał zysku z gliceryny opłacić zmniejszeniem wydajności i pogorszeniem wyglądu mydła. Wątpliwości co do tego powstrzymywały niejednokrotnie mydlarnie od wybudowania rozszczepialni.

Teoretycznie rozszczepienie nie zmniejsza wydajności mydła, gdyż nie powoduje chemicznej odbudowy właściwej substancji „mydłotwórczej“, jaką są kwasy tłuszczowe. Fabrykant mydła otrzymuje ze 100 kg wprawdzie tylko ok. 95 kg kwasów, produkuje jednak z nich tyle mydła, co z wyjściowych 100 kg tłuszczu. W rzeczywistości wydajność mydła jest trochę mniejsza, gdyż przeprowadzenie rozszczepienia na skalę techniczną powoduje jak każdy proces techniczny pewne straty mechaniczne, które jednak w dobrej aparaturze nie powinny przekroczyć 0,5%.

Barwa, wygląd i zapach mydła są ogromnie ważne dla każdej mydlarni. Konsument polski jest przyzwyczajony do mydeł bardzo jasnych i żadna mydlarnia nie chce i nie może ryzykować zmiany metody produkcji, mogącej się odbić ujemnie na wyglądzie mydła. Mimochodem należy tu zaznaczyć, że barwa mydła nie jest sprawdzianem jego wartości użytkowej, wobec czego produkcja mydeł zbyt jasnych jest gospodarczo nieuzasadniona, a nawet szkodliwa, gdyż wymaga zbyt drogich surowców. Często mydła ciemniejsze o większej zawartości żywicy i tłuszczów kostnych lepiej pienią i czyszczą, aniżeli mydła bardzo jasne z tłuszczu kokosowego i utwardzonego, które właściwie winno się przerobić na tłuszcze jadalne. Przyzwyczajenie rynku polskiego do bardzo jasnych mydeł jest wątpliwą zasługą wielkich firm. Dostosowały się one do wymagań naszych gospodyń, które wolą mydła możliwie jasne i nastawiły całą walkę konkurencyjną na lepszy wygląd mydła a nie na lepszą jego wartość użytkową.

Wydanie ogólnej opinii o wpływie rozszczepiania tłuszczów na wygląd mydła jest sprawą drażliwą, gdyż łączy się z nią nazbyt dużo sprzecznych interesów. Dlatego ograniczam się do wydania wyłącznie swej indywidualnej opinii w tej sprawie.

W handlu znajdują się pewne „markowe“ gatunki mydeł do prania odznaczające się bardzo jasną barwą. Są to produkty standartowe o bardzo żywym i miłym dla oka wyglądzie.

Mydła takie można otrzymać tylko z tłuszczów nierozszczepionych, względnie z tłuszczów odglicerynowanych metodą Krebitz'a. Mydła z identycznych tłuszczów rozszczepionych nawet

w najlepszej aparaturze są o odcień ciemniejsze i wyglądają trochę „martwo". A poza tym szybciej ciemnieją, co uwydatnia się wyraźnie po kilku tygodniach. Są to wystarczające przyczyny, aby powstrzymać producentów owych produktów standartowych od rozszczepiania tłuszczów.

Większość średnich krajowych mydlarń produkuje jednak mydła znacznie ciemniejsze od owych mydeł standartowych. Przyczyny tego są rozmaite. Niektóre stare wprowadzone firmy cieszą się tak dużym zaufaniem u swej klienteli, że z łatwością zbywają swe produkty o barwie niezbyt jasnej, ale zato bardzo dobrze pieniące i czyszczące. Przeważnie jednak brakuje mydlarniom kosztownych urządzeń do czyszczenia tłuszczów, skutkiem czego nie są w stanie utrzymać standartu swego produktu. Poza tym wielkie zakłady oparte o własne olejarnie i utwardzalnie otrzymują surowce bardziej jednolite i lepsze od mydlarń średnich, kupujących surowce na wolnym rynku.

Takie mydlarnie nie odczuwają żadnej zmiany wyglądu mydła po rozszczepieniu tłuszczu, jeśli tylko wybudowały rozszczepialnie aparaturowo rozwiązane bez zarzutu.

Technika rozszczepiania.

„Rozszczepianiem" nazywamy proces hydrolitycznego rozłożenia estrów glicerydowych na kwasy tłuszczowe i glicerynę w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów. Przy technicznym przeprowadzeniu tego procesu otrzymuje się kwasy tłuszczowe, zawierające jeszcze 2—15% nierozłożonego tłuszczu oraz wodę glicerynową z zawartością 10—15% gliceryny.

W praktyce stosuje się trzy metody rozszczepiania:

1. metoda Krebitz'a
2. metoda Twitchella
3. metoda autoklawowa

M e t o d a K r e b i t z' a. Metoda ta polega na zmydleniu tłuszczu wapnem, wyługowaniu gliceryny z nierozpuszczalnego mydła wapiennego i zamianie tego mydła na normalne mydło sodowe działaniem sody amoniakalnej (podwójna wymiana), jest to więc proces alkalicznej hydrolizy estrów, w którym nadmiar wapna wiąże odrazu wyzwolone kwasy tłuszczowe na mydło wapienne. Dla dobrego wyługowania gliceryny ważne jest otrzymanie mydła wapiennego w postaci ziarnistej. Osiąga się to przez zmydlenie tłuszczu z ściśle określonym nadmiarem wapna w temperaturze powyżej 90° C, aż do uzyskania gęstej emulsji, po czym całą masę zostawia się w spokoju aż do zupełnego zmydlenia. Otrzymane mydło wapienne trzeba dokładnie zemleć, po czym wyługowuje się w dużych ługownikach glicerynę. Wyługowane mydło wapienne rozdrabnia się ponownie i zamienia działaniem sody na mydło sodowe, przy czym tworzą się znaczne ilości szlamistego węglanu wapnia, uporczywie adsorbującego trochę mydła.

Metoda Krebitz'a daje mydła bardzo jasne i ładne, gdyż cały proces odbywa się w niskich temperaturach bez wystawienia wolnych kwasów tłuszczowych na działanie powietrza, a poza tym przy wyługowaniu gliceryny odchodzi z mydła dużo zanieczyszczeń. Również wydajność gliceryny przy tej metodzie jest dobra. Aparaturowo jednak metoda Krebitz'a jest skomplikowana. Dużo trudności sprawia wydobycie resztek mydła z szlamistego węglanu wapnia oraz ilościowa zamiana mydła wapiennego na mydło sodowe. Niedobór sody przy podwójnej wymianie powoduje pozostawanie mydła wapiennego w gotowym produkcie, co jest bardzo szkodliwe. Nadmiar sody grozi znowu niebezpieczeństwem „zakwitania" mydła przy magazynowaniu. (Tworzenie się białego nalotu na mydle). Wskutek tych trudności na ogół nie słyszy się o budowie nowych fabryk mydła pracujących metodą Krebitz'a, chociaż istniejące fabryki produkują w ten sposób mydła bardzo ładne. Wymagało to jednak pokonania wielu trudności dla zdobycia doświadczenia praktycznego.

M e t o d a T w i t c h e l l a. Hydroliza estrów glicerydowych według tej metody zachodzi pod wpływem katalitycznie działających emulgatorów, zwanych potocznie kontaktami. Istnieje wiele gatunków tych kontaktów, mniej lub więcej dobrych. Niektóre otrzymuje się syntetycznie, przeważnie jednak wyrabia się je z pozostałości porafinacyjnych przemysłu naftowego. Większość tych kontaktów trzeba uaktywnić dodatkiem kwasu mineralnego, niektóre jednak działają również przy odczynie obojętnym.

Hydrolizę przeprowadza się w zbiornikach odpornych na działanie kwasów tłuszczowych i kwasu siarkowego (wyołowiowane). Do tłuszczu dodaje się wody kondensacyjnej oraz ok. 0,5—1% kontaktu i 0,25—0,5% kwasu siarkowego. Mieszaninę tę zagrzewa się do wrzenia i utrzymuje przez mieszanie parę w stanie emulsji aż do uzyskania 80—85% rozszczepienia, poczem odpuszcza się po odstaniu „słodką wodę" z zawartością 12—15% gliceryny. Z kolei dodaje się świeżej wody i w razie potrzeby jeszcze 0,1—0,2% kontaktu i rozszczepia dalej aż do uzyskania 88—92% rozszczepienia. Otrzymuje się w ten sposób drugą „cienką" wodę glicerynową, którą zużywa się do zapoczątkowania rozszczepienia następnej partii tłuszczów.

Słodką wodę oczyszcza się od resztek tłuszczu i śluzu, usuwa siarczany za pomocą węglanu baru i zagęszcza w wyparkach do zawar-

tości ok. 88% gliceryny otrzymując tzw. Saponifikat. W naczyniu szklanym o średnicy 2 cm winien saponifikat posiadać barwę jasno żółtą.

Aby uzyskać możliwie jasne produkty rozszczepienia trzeba tłuszcze oczyścić. W literaturze spotyka sią przepisy, aby czyścić kwasem siarkowym. Stężony kwas siarkowy daje rzeczywiście przy niektórych olejach wyniki dobre, oczyszczanie kwasem rozcieńczonym przeważnie jednak rozczarowuje. Znacznie lepsze efekty uzyskuje się za pomocą innych metod czyszczenia, używanych ogólnie w przemyśle tłuszczowym. Pozatem czyszczenie kwasem siarkowym może spowodować znaczne straty gliceryny i tłuszczu, jeśli aparatura do czyszczenia nie jest dobrze rozwiązana i metoda czyszczenia doskonale wypracowana. Wskazówki literatury w tej sprawie trzeba traktować ostrożnie i lepiej radzić się doświadczonego praktyka.

Aparatura dla rozszczepienia metodą Twitchella jest stosunkowo tania i dlatego chętnie stosowana przez mniejsze mydlarnie, obawiające się znacznych kosztów budowy urządzenia autoklawowego. Nazbyt często jednak buduje się urządzenia bardzo prymitywne i bez odpowiedniej aparatury do czyszczenia tłuszczów, wskutek czego występują po pewnym czasie znaczne trudności przy pracy.

Metoda Twitchella daje kwasy tłuszczowe o barwie dość nierównej i często znacznie ciemniejszej od produktu wyjściowego. Zależy to jednak od gatunku użytego kontaktu i od intensywności oczyszczenia tłuszczu. Ale nawet przy użyciu drogich zagranicznych kontaktów występuje dość wyraźnie ciemnienie mydła. Również i wydajność gliceryny nie bardzo zadawala. Teoretycznie winno się otrzymać ze 100 kg przeciętnej osnowy tłuszczowej mydeł jędrnych ok. 11—13 kg saponifikatu. — Praktyczna wydajność przy rozszczepieniu 85—88% nie przekracza jednak 8—9 kg.

Metoda autoklawowa — Metodę tę wykształcił przemysł stearynowy i stamtąd zawędrowała do mydlarstwa. Istotą jej jest przeprowadzenie hydrolizy w podwyższonej temperaturze w autoklawie pod ciśnieniem 8—10 atm., w obecności katalitycznie działających emulgatorów, jak mydła cynkowego, wapniowego, magnezowego, a nawet mydła sodowego i potasowego. Tłuszcz wraz z odpowiednią ilością cienkiej wody glicerynowej zadaje się ok. 0,5% bieli cynkowej, zagrzewa i utrzymuje w stanie emulsji pod odpowiednim ciśnieniem aż do uzyskania rozszczepienia 88—90%. Następnie wyciska się z autoklawu gęstą, słodką wodę (10—12% gliceryny) i rozszczepia dalej po dodatku świeżej wody. Przy zachowaniu odpowiednich warunków można otrzymać nawet 98—99% rozszczepienia, normalnie jednak przestaje się na 95—96%. Rozszczepiony tłuszcz „wydmuchuje" się wraz z wodą z autoklawu, odciąga cienką wodę i rozkłada mydło cynkowe przez wygotowanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Słodką wodę oczyszcza się i zagęszcza na glicerynę saponifikacyjną w sposób zupełnie analogiczny, jak to opisano przy metodzie Twitchella.

Ostatnio pojawiły się w literaturze wzmianki o użyciu mydła sodowego jako kontaktu przy rozszczepianiu autoklawowym. Na pierwszy rzut oka wydaje się to absurdem, gdyż mydła sodowe w przeciwieństwie do mydeł cynkowych rozpuszczają się w wodzie. Powinny więc przejść do wody glicerynowej, co uniemożliwiałoby otrzymanie prawidłowego saponifikatu o małej zawartości popiołu. Praktyka pokazała jednak, że przy użyciu ok. 0,5% ługu sodowego (36%) rozszczepianie idzie bardzo dobrze, wody glicerynowe dobrze oddzielają się od kwasów tłuszczowych i zawierają mało mydła. Okazuje się, że większość mydła sodowego wiąże się z dużym nadmiarem wolnych kwasów i nie przechodzi do wody. Prawdopodobnie tworzą się nietrwałe, adsorpcyjne połączenia mydła sodowego z kwasami. (Tak zwane mydła kwaśne, rozpuszczalne w kwasach tłuszczowych a nierozpuszczalne we wodzie). Użycie ługu sodowego upraszcza znacznie metodę autoklawową, gdyż wydmuchane kwasy można wprost użyć do produkcji mydła. Unika się nieprzyjemnego wygotowania z kwasem siarkowym i osiąga oszczędność na chemikaliach. W istniejących rozszczepialniach uproszczenia tego przeważnie nie można zastosować bez ryzyka dla trwałości mydeł. Nowe rozszczepialnie można jednak bez trudu oprzeć o tę uproszczoną metodę.

Przemysł destylacji kwasów tłuszczowych stosuje autoklawowe rozszczepianie nawet pod ciśnieniem 30 atm, w obecności tylko wody, bez dodatku kontaktów. W przemyśle mydlarskim metoda ta prawdopodobnie nie tak prędko się zaaklimatyzuje, gdyż temperatury ponad 200° C są już niekorzystne dla kwasów tłuszczowych, a poza tym praca z aparaturą pod 30 atm ciśnienia w mydlarniach, na ogół niezbyt dobrze wyposażonych technicznie, nie należy do przyjemności. Aparatura wysokociśnieniowa jest droższa od zwykłej, daje jednak oszczędności na chemikaliach i skrócenie czasu rozszczepiania, co pozwala na zmniejszenie wymiarów aparatury.

W Ameryce pracuje się obecnie nad wykształceniem metody ciągłego rozszczepiania pod wysokim ciśnieniem, w systemach rurowych, bez użycia kontaktów.

Metoda autoklawowa pracuje najekonomiczniej i daje bezwzględnie najlepsze wyniki co do wydajności gliceryny i jakości kwasów tłuszczowych. Z niektórych tłuszczów odpowiednio oczyszczonych można produkować nawet standartowe kwasy tłuszczowe na sprzedaż, nie ustępujące wyglądem produktom destylowanym.

Budowa rozszczepialni.

Mydlarnie są często niezadowolone z budowy rozszczepialni, gdyż szwankuje jakość otrzymywanych produktów, wydajność gliceryny i płynność normalnej codziennej pracy. Przyczyną tego są przeważnie błędy popełnione przy budowie, a wynikłe z atmosfery pewnego niedoceniania trudności technologicznych, panującej w mydlarstwie. Normalny proces otrzymywania mydła jest technologicznie tak prosty, że kierownictwo mydlarni często nie dysponuje należytym doświadczeniem technicznym, aby przewidzieć wszystkie trudności wynikające z włączenia rozszczepiania w tok produkcji mydła. Pozatem mści się także budowanie zbyt tanie, wskutek czego używa się materiałów nieodpowiednich, niedoceniając silnych własności korozyjnych kwasów tłuszczowych i rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Techniczne rozwiązanie aparatury a nie żadna „wiedza tajemna" decyduje o jakości i wydajności otrzymywanych produktów. Należy przy tym ostrzec przed zbyt niewolniczym stosowaniem się do wskazówek literatury, gdyż nawet stosunkowo proste urządzenie według Twitchella można łatwo źle zbudować. Specjalnie tyczą się powyższe zastrzeżenia metody autoklawowej. Metodę tę wypracował przemysł stearynowy dla rozszczepiania tłuszczów najgorszych, które następnie uszlachetnia przez destylację kwasów z parą wodną. Tymczasem przemysł mydlarski musi rozszczepiać tłuszcze bardzo dobre i otrzymane kwasy odrazu przerobić na mydło. Skutkiem tego rozszczepialnie mydlarskie różnią się we wielu drobnych ale istotnych szczegółach od rozszczepialni dla destylacji kwasów tłuszczowych, czego literatura fachowa o metodzie autoklawowej nie uwzględnia.

Zasadnicze elementy każdej rozszczepialni można wykonać w kraju. Przy pomocy odpowiedniego fachowca można nawet budować we własnym zarządzie co wypada znacznie taniej, aniżeli powierzenie budowy jakiejś wyspecjalizowanej firmie zagranicznej. Przed przystąpieniem do budowy należy jednak ustalić gwarancje co do wysokości rozszczepień i jakości otrzymywanych kwasów. Gwarancję jakości najlepiej oprzeć o wyniki rozszczepiań laboratoryjnych, które w dobrze zbudowanej rozszczepialni powinny odpowiadać wynikom ruchowym. Laboratoryjne rozszczepianie można wykonać w nader prostej i taniej aparaturze, dzięki czemu unika się przykrych niespodzianek w ruchu.

Mimo swych niewątpliwych korzyści metoda autoklawowa jest mało rozpowszechniona w mydlarstwie, gdyż aparatura jest droższa od urządzeń według Twitchella, a pozatem brakuje przeważnie źródła pary o ciśnieniu ca 10 atm. Normalne koszta produkcyjne obydwu metod są równe.

Każda rozszczepialnia składa się z 3 zasadniczych części.

1. Urządzenie do odczyszczania tłuszczów.
2. „ „ właściwego rozszczepiania.
3. „ „ czyszczenia i zagęszczania wód glicerynowych.

Koszt budowy urządzenia do czyszczenia tłuszczów oraz urządzenia do przeróbki wód glicerynowych jest identyczny przy metodzie autoklawowej i metodzie Twitchella. Różnica istnieje tylko w kosztach budowy samego urządzenia do rozszczepiania. W przybliżeniu można przyjąć, iż urządzenie autoklawowe jest droższe od Twitchella o koszt autoklawu wraz z armaturą.

Inż. TADEUSZ ŚLIWIŃSKI

Otrzymywanie gliceryny fermentacyjnej

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Glicerynę jak wiadomo otrzymuje się głównie z tłuszczów zwierzęcych i olejów roślinnych przez zmydlanie; istnieje też możność otrzymywania gliceryny na drodze syntetycznej z propylenu, który uzyskuje się jako produkt uboczny przy krakowaniu olejów naftowych dla otrzymania gazoliny, a również może być gliceryna uzyskana z propanu znajdującego się w ropie względnie uzyskiwanego w niewielkich ilościach przy pewnych procesach fermentacyjnych. Teoretyczny wydatek gliceryny z tłuszczów jest w praktyce niemożliwy. Przeciętnie otrzymuje się ze smalcu 9,5%, z łoju 9%, a z oleju kokosowego, palmowego do 12%. Gliceryna tworzy się również w produktach fermentacji cukrów. Już w roku 1858 znajduje Pasteur przy dokładnej analizie fermentacji cukru, że 3,5% procent na wagę cukru zamienia się w glicerynę i konstatuje, że reakcja Gay-Lussac'a

nie jest całkowicie pewna. W roku 1911 Neuberg i jego współpracownicy ogłaszają rezultaty badań nad fermentacją cukru, przy czym stwierdzają, że cukry podczas fermentacji rozszczepiają się niezupełnie według reakcji Gay-Lussac'a i że to rozszczepienie zależy od warunków fermentacji. Tak więc przy współdziałaniu sulfitów łączących się z aldehydami reakcja przebiega początkowo ze stratą jednej drobiny wody, przy czym tworzy się metyl-glioksal-aldol, a ten związek daje dwie drobiny glioksalu, który reagując z wodą daje po części glicerynę, a częściowo kwas pirogronowy. Ten ostatni kwas rozszczepia się na kwas węglowy i aldehyd octowy, a następnie metylogliokasal i aldehyd octowy reagują z wodą i dają kwas pirogronowy i alkohol etylowy. Dalsze badanie tych reakcji przyprowadziło Neuberga do metody wiązania aldehydu otrzymanego w czasie fermentacji przez utworzenie połączenia aldehydu z siarczynem sodowym, dodawanym do fermentującego płynu. Stosunek aldehydu octowego do gliceryny przy różnych dawkach siarczynu sodowego jest zbliżony do teoretycznego i odpowiada jak 1 : 2,09, co zgadza się z przytoczonym równaniem. Oprócz przytoczonych reakcji dotyczących fermentacji cukru tzw. reakcji pierwszej i drugiej istnieje jeszcze inna dotycząca powstawania gliceryny z cukru wobec sody, przy czym ubocznie tworzy się kwas octowy i alkohol etylowy. Reakcja ta przebiega w sposób następujący: $2C_6H_{12}O_6 + H_{20} =$ $= 2C_3H_8O_3 + C_2H_5OH + CH_3COOH + CO_2$.

Wiadome było, że Niemcy w czasie wojny produkowali glicerynę z cukru w wielkich ilościach do 1 000 t miesięcznie. Proces ten szczegółowo został omówiony w prasie fachowej, przy czym po wojnie wyrobiło się mniemanie, że ów proces nie może być ekonomiczny w czasach pokojowych. Badania jednak szczegółowe nad tym, czy procesu tego nie możnaby opracować w taki sposób, aby mógł stać się on podstawą i dla pokojowej produkcji wykazały, że przy dzisiejszych cenach surowca i artykułów otrzymanych oraz przy wytwarzaniu we własnym zakresie materiałów pomocniczych fabrykacja gliceryny fermentacyjnej opłaca się w zupełności i dać może przy pewnym zespole produktów stosunkowo wysokie korzyści.

Że otrzymanie gliceryny w Niemczech w czasie wojny mogło nie być rentowne — to na to składało się kilka przyczyn, mianowicie: koszt surowca tj. białego cukru (gdyż Niemcy używali dla fermentacji rafinady); drugą przyczyną było to, że nie zwracano zupełnie uwagi na produkty uboczne, które się przy tym procesie uzyskuje, wreszcie że artykuły pomocnicze otrzymywano nie jednocześnie przy procesie wytwórczym.

Doświadczenia przeprowadzone początkowo w Centralnym Laboratorium Cukrowniczym w Warszawie w latach 1923—1924, a następnie w Doświadczalnej Stacji Melasowej w Gnieźnie w roku 1926—1930 udowodniły, że cukier biały w formie rafinady ze wszystkich cukrów jakimi dysponuje przemysł cukrowniczy jest najgorszym materiałem dla fermentacji i że cukry niższych rzutów a zwłaszcza drugiego rzutu są daleko lepszymi surowcami dla fermentacji glicerynowej. Jeśli weźmiemy teraz ceny cukru w tych dwóch gatunkach, to cukier rafinowany jest najdroższy bo przeciętnie o 12 zł droższy na 100 kg na rynku światowym od białego kryształu, ten zaś jest droższy o 4—5 zł od cukru pierwszego rzutu, który znów jest o 4—5 zł droższy od cukru drugiego rzutu. Przy tym rafinada i cukier biały potrzebują dla sfermentowania specjalnych, drogich pożywek. Porównanie kosztów wytwarzania gliceryny z rafinady i np. z cukru surowego drugiego rzutu wykaże, że ze względu na surowce będą one znacznie wyższe, przynajmniej o 20 zł dla rafinady na 100 kg cukru, biorąc rynek międzynarodowy. Stosunek ten będzie jeszcze większy, jeśli weźmiemy wewnętrzne ceny rafinady i cukru surowego drugiego rzutu. Wówczas dla rafinady trzeba przyjąć cenę bez akcyzy ok. 65,— zł, a dla cukru drugiego rzutu jako produktu niekonsumcyjnego a odpadkowego cenę ok. 10—15 zł. Przyjmując, że ze 100 kg cukru otrzymamy 30% gliceryny w kadzi fermentacyjnej, a ostateczny wydatek 20%, czyli 20 kg, to każdy kilogram wyprodukowanej gliceryny, otrzymanej z rafinady będzie obciążony jedną złotówką więcej po cenach światowych, a dwoma po cenach wewnętrznych, dzięki tylko temu, że używany był zbyt drogi surowiec.

Drugi powód, że produkcja gliceryny w czasie wojny nie mogła się opłacać był ten, że interesowano się tylko gliceryną, inne produkty nie były brane w rachubę. Tymczasem przy procesie fermentacji w środowisku alkalicznym otrzymać można inne oprócz gliceryny, nie mniej cenne produkty, które wielokrotnie podnoszą sumaryczną wartość wyprodukowanych artykułów. Produktami tymi są: drożdże, aldehyd octowy, alkohol etylowy, siarczan sodowy. Jeśli np. weźmiemy jako materiał wyjściowy cukier surowy drugiego rzutu, w ilości 1 000 kg tego produktu z tym, że część z 1 000 kg cukru tj. 75% przeznaczamy dla fermentacji głównej tj. glicerynowej, resztę dla fermentacji drożdżowej, to otrzymamy:

15% gliceryny dyn. czyli 112,50 kg gliceryny x 2 zł

10% aldehydu octowego czyli 75 kg aldehydu x 1,50 zł

12% alkoholu etyl. czyli 90 kg alkoholu etyl. x 0,40 zł

250 kg cukru daje 80% drożdży prasowanych tj. 200 kg drożdży á 2 zł

20% alkoholu tj. 50 kg alkoholu á 40,—zł za hl

1 000 kg cukru drugiego rzutu o wartości na rynku światowym (fab. Gdynia) 70,— zł da razem produkty za 788,50 zł.

Na podstawie przytoczonego zestawienia znajdziemy, że wartość gliceryny stanowi zaledwie 28,6% ogólnej wartości uzyskanych produktów i rentowność jej fabrykacji bez uwzględnienia produktów ubocznych stanęły pod znakiem zapytania, przy uzyskaniu bowiem z 1 t 112,5 kg gliceryny wartość tego produktu wyniesie zaledwie ok. 225 zł, tymczasem za wszystkie produkty łącznie otrzymuje się 780,50 zł. Trzeba też wziąć pod uwagę, że zaraz po wojnie brak było cukru na rynku światowym, ceny cukrów eksportowych były bardzo wysokie i mało odbiegały od cen cukru wewnętrznego. Nic więc dziwnego, że po wojnie ustaliła się opinia, iż nie opłaca się cukru przerabiać na glicerynę. Od lat sześciu wskutek nadprodukcji mamy ceny cukru na rynku światowym niesłychanie niskie, nie usprawiedliwiające nawet kosztów surowca. Tendencja ta jest stała i małe są widoki, żeby cukier na rynku światowym podniósł się o 100% np. z 12 na 24 zł za 100 kg.

Prócz cukru jako surowiec dla fabrykacji gliceryny fermentacyjnej mogą znaleźć zastosowanie i inne, tańsze jeszcze surowce, jak np. melas cukrowniczy, dalej sok z buraków cukrowych i pastewnych, scukrzona skrobia kartoflana w płynie, wreszcie scukrzone według metody Bergiusa trociny drzewne. Jak widzimy, tanich surowców roślinnego pochodzenia nie brak i dlatego ten rodzaj fabrykacji ma widoki powodzenia. Na potanienie procesu fermentacji glicerynowej wobec siarczynu wpływa też wytwarzanie własnych drożdży oraz wytwarzanie we własnej produkcji siarczynu sodowego w płynie bez potrzeby wykrystalizowania takowego.

Pierwsze badania problemu gliceryny fermentacyjnej przeprowadziłem z p. inż. Bronisławem Nowakowskim w Centralnym Laboratorium Cukrowniczym. Przede wszystkim chodziło nam o stwierdzenie, jakie środki alkalizujące dają najwyższy wydatek gliceryny. Po kilkudziesięciu doświadczeniach przyszliśmy do przekonania, że najlepsze wyniki otrzymuje się z siarczynem sodowym, który można dodawać do płynu aż do 200% na cukier, jednak stwierdziliśmy, że dawki ponad 100% siarczynu wpływają osłabiająco na siłę drożdży a przy 200% drożdże tak słabną, że reakcja nie zachodzi do końca. Specjalną wartość siarczynu sodowego prócz związania aldehydu należy objaśnić tym jeszcze, że daje on stałą dysocjację, wyrażającą się w utrzymaniu na stałej wysokości koncentracji jonów wodorowych, podczas gdy inne alkalizatory wobec zachodzącej fermentacji i tworzącego się kwasu węglowego zmieniają p_H aż do kwaśnej reakcji. Badania nad zakończeniem fermentacji przeprowadzaliśmy za pomocą płynu Osta-Soldaniego. Dla zbadania jakimi ilościami drożdży należy operować przeprowadziłem badania przy stałej ilości cukru 10% i siarczynu sodowego 4%, a zmiennej ilości drożdży. Powyższe badanie wykazało, że ilość sfermentowanego cukru wynosi w przybliżeniu 0,5 na 1 g drożdży w ciągu doby. Oznaczenie gliceryny uskuteczniališmy w Centralnym Laboratorium metodą destylacji, która ma dużo niedogodności z tego względu, że trzeba destylację przeprowadzać pod silną próżnią i z przegrzaną parą w temperaturze ok. 200° C. W rezultacie tych doświadczeń przyszedłem do ustalenia schematu fabrykacji dla glicerynowej fermentacji cukru, który jednak, aby był ekonomiczny musiał opierać się na własnych produktach pomocniczych jak np. drożdże, siarczyn sodowy, gdyż kupowanie takowych po cenach rynkowych przekreślało wszelkie kalkulacje.

W latach 1926—1930 pracowałem nad powyższym zagadnieniem najpierw wspólnie z inż. Szukiewiczem i p. Wolniewiczem, a następnie z Dr F. Polakiem, inż. J. Łukomskim i mgr Wandą Jagodzińską. W roku 1926 wobec taniości odpadku cukrowniczego melasu i niemożności zbycia nadmiaru tego produktu tak w kraju jak i za granicą wyłoniło się zadanie, co zrobić z nadmiarem tego produktu. Znany w cukrownictwie światowym Classen radził używać melas jako nawóz. W Polsce, wobec konkurencji jaką melas robił ziemniakom w gorzelnictwie, ograniczono go jako surowiec dla wytwarzania spirytusu. Wysunąłem wówczas wobec Związku Zachodnio Polskiego Przemysłu Cukrowniczego wniosek o zorganizowanie przy Cukrowni w Gnieźnie, którą zarządzałem, instytucji badawczej, która miałaby na celu opracowanie metod dla przerobu melasu. Wstępne doświadczenia przeprowadzane w laboratorium Cukrowni wykazały, że melas doskonale poddaje się fermentacji glicerynowej i na ogół lepiej fermentuje, aniżeli cukier. Zachodziły tylko trudności z laboratoryjnym wydestylowaniem gliceryny ze zgęszczonej szlempy, zawierającej znaczne ilości nie cukrów obok dodanych alkalizatorów. W roku 1926—1927 zorganizowaliśmy kompletną stację doświadczalną, wyposażoną w aparaty do destylacji gliceryny, w aparat do destylacji alkoholu, wirówkę do drożdży, wirówkę do kryształu, stację wyparną, filtrację, kadzie fermentacyjne i inne

przyrządy. Przeprowadziliśmy początkowo z inż. Szukiewiczem 170 prób fermentacyjnych w poszukiwaniu najlepszych alkalizatorów dla fermentacji oraz badając wpływ różnych soli o charakterze nawozów sztucznych na wydatek gliceryny i na siłę wegetatywną drożdży. Chodziło nam o to, aby pozostałość po wydestylowaniu gliceryny przedstawiała wartościowy nawóz. Solą, która ze względów nawozowych najbardziej nadawała się — powinien być siarczyn amonowy. Posiada ta sól grupę SO_3 tak ważną dla dobrej wydajności gliceryny oraz grupę amonową potrzebną dla wegetacji drożdży oraz dla nawozów. Że grupa SO_3 jest dobrze znoszona przez drożdże mieliśmy przykład na siarczynie sodowym, natomiast grupę amonową dodaje się jako zwykły pokarm azotowy w formie siarczanu amonowego. Tymczasem siarczyn amonowy działa na drożdże zabójczo i obecność jego w roztworze uniemożliwia fermentację. Również napotkaliśmy trudności przy badaniach nad użyciem do fermentacji soli fosforowych. Sole kwasu fosforowego drugorzędowe i trzeciorzędowe mają odczyn alkaliczny i mogą być brane w rachubę, lecz są one podczas fermentacji w roztworach wodnych nietrwałe i przechodzą w sole pierwszorzędowe o odczynie kwaśnym. Nie znoszą też sole te w alkalicznym środowisku wapna, wobec którego wytrącają się natychmiast w postaci źle sączącego się fosforanu wapnia. Po niezbyt też udanych próbach przy użyciu węglanów jako alkalizatorów, powróciłem do fermentacji melasu z siarczynem sodowym, który przy cukrze dawał najlepsze wyniki. I przy melasie otrzymaliśmy podobne rezultaty. Fermentacja roztworu przebiegała łatwiej, aniżeli np. z węglanem amonu, co należy tłumaczyć antyseptycznymi właściwościami siarczynu sodowego i stałą koncentracją jonów wodorowych. W roku 1928 mając już całkowicie skompletowaną stację przystąpiliśmy do ostatecznego opracowania schematu produkcji. Przede wszystkim ustalone zostały przez Dr Polaka metody kontroli nad przebiegiem fermentacji. Wobec tego, że powstawanie gliceryny przy fermentacji uwarunkowane jest według Neuberga równoczesnym powstawaniem aldehydu, doszliśmy po szeregu prób do przekonania, że wystarczy oznaczyć przed rozpoczęciem fermentacji miareczkowo za pomocą jodu ilość siarczynu, a następnie wykonać drugie oznaczenie w danej fazie lub po ukończeniu procesu. Różnica wskazuje na połączony z aldehydem siarczyn, dzięki czemu możemy wyliczyć procent aldehydu, a zatem i gliceryny. Metoda ta dawała możność szybkiego oznaczania przebiegu fermentacji i kontroli w czasie biegu oraz pozwoliła oznaczyć, jaki mają wpływ te lub inne czynniki na wydatek gliceryny i aldehydu. Zmierzaliśmy stale do tego, aby ten wydatek uzyskać jak największy, a szybkość fermentacji jak najwyższą. W ten sposób można było dojść do otrzymania gliceryny 30—34%, a aldehydu 15—17% w stosunku do cukru. Bardzo ważnym zagadnieniem — zwłaszcza przy pracy z melasą — jest możność wydestylowania jak największej ilości gliceryny ze zgęszczonego płynu. Angielski badacz Louri podaje, że w Ameryce w ostatnich latach przestudiowano trzy sposoby otrzymania gliceryny z produktów fermentacji melasu bez używania stosunkowo kosztownych środków oczyszczających. Procesy te są oparte na zasadzie momentalnej destylacji gliceryny z cienkiej warstewki płynu względnie z niewielkich kropelek.

Trudności bowiem destylacji z melasowej brzeczki polegają na tym, że niemożliwością jest wydestylować całą glicerynę z większych warstw skoncentrowanych płynów dlatego, iż para rozchodzi się w gotującej masie w pewnych określonych kierunkach. Jeżeli natomiast dzięki specjalnemu mieszaniu płyn będzie się przelewać w cienkich warstwach lub będzie podawany z góry na dół w formie deszczu spadającego na gęste sita, przez które w odwrotnym kierunku przechodzi para, to gliceryna ma się w całości wydestylowywać. Można też glicerynę wydestylować w całości według tegoż autora z innymi lotnymi ciałami jak np. wyższymi frakcjami nafty o temperaturze wrzenia ok. 260°, które się podaje w podwójnej lub potrójnej ilości. Po przeprowadzeniu wielkiej ilości doświadczeń i obliczeń schemat pracy dla gliceryny fermentacyjnej ustalony został następująco: Jako surowiec używany będzie cukier surowy drugiego rzutu o zawartości 92—94% cukru. Cukier ten posiada w swym składzie te same sole odżywcze co melas, lecz ilość tych soli pożytecznych dla procesów fermentacyjnych jest ok. 10 razy mniejsza niż w melasie, dzięki czemu trudności z wydestylowaniem gliceryny są znacznie mniejsze, a wydatek większy. Jako środka alkalizującego należy używać siarczynu sodowego, przy którym można uzyskać do 30—34% gliceryny i 15—17% aldehydu na wagę cukru. Na tak wysoki wydatek mają wpływ także i droższe, które fabryka musi sobie sama wychodować i prowadzić generację własną, zdolną do intensywnej fermentacji tak w kwaśnym jak i alkalicznym środowisku, a więc zarówno do szybkiego podnoszenia ciasta jako dla drożdży piekarskich, jak też i do produkowania gliceryny z większymi ilościami siarczynu, a więc z dużym wydatkiem. Rozkład cukru na glicerynę przy szybkim sposobie fermentacji można uskutecznić kilka razy tymi samymi drożdżami, ale najkorzystniejszy wynik uzyskuje się tak dla drożdży jak i dla gliceryny, jeśli drożdże

wychodowane początkowo w środowisku kwaśnym na melasie po sfermentowaniu cukru na glicerynę w środowisku alkalicznym, wrócą znów dla rozmnożenia się do środowiska kwaśnego i po przyroście jak 1 : 4 pójdą znów do następnej fermentacji alkalicznej. Powstaje przy tym nadmiar drożdży, które stanowią artykuł handlowy, a które dzięki temu, że rozmnożone są na cukrze drugiego rzutu tak pod względem koloru jak i siły wegetatywnej przewyższają wartością zwykłe drożdże piekarskie, wychodowane na melasie, produkcie jak wiadomo o bardzo wysokim stopniu zabarwienia. To przystosowanie nowych generacyj drożdży wychodowanych z matki, która już przeszła fermentację glicerynową, wyraża się też i w szybkości fermentacji. Dalsze szczegóły schematu przeróbki polegają na wydzielaniu alkoholu i aldehydu i rozfrakcjonowaniu na specjalnych aparatach obu składników, aby je uzyskać w formie nadającej się do dalszego użycia, przy czym uzyskuje się aldehyd octowy, który jako materiał wyjściowy można zastosować dla uzyskania silnego materiału wybuchowego pentaedrytu, aldehyd octowy zatem należy do tej samej serii surowców dla materiałów wybuchowych co i gliceryna. Po wydzieleniu aldehydu i alkoholu płyny podlegają operacji utleniającej, aby przeprowadzić siarczyny w siarczany, a następnie zagęszczeniu z wysalaczem w ostatnim korpusie trzydziałowej stacji wyparnej. Dopiero po wydzieleniu soli w formie siarczanu sodowego poddaje się płyn destylacji pod próżnią i z przegraną parą. Uzyskaną glicerynę zawierającą niektóre lotne i barwne substancje poddaje się oczyszczaniu za pomocą węgli aktywowanych pod działaniem których gliceryna traci znaczną ilość domieszek, poczem uzyskaną już prawie białą glicerynę poddaje się ponownej destylacji w specjalnym aparacie — przy czym otrzymuje się glicerynę dynamitową o własnościach odpowiadających nitrowaniu, a więc warunkom dla produkcji nitrogliceryny i prochów nitroglicerynowych. Do tak wysokiego produktu nie odrazu doszliśmy w swoich doświadczeniach, ale po szeregu prób z destylacją surowej gliceryny tłuszczowej ustaliliśmy metodę podwójnej destylacji i jednorazowego oczyszczania za pomocą węgli aktywowanych. Dr Pollak prowadził też z powodzeniem doświadczenia nad utlenianiem aldehydu octowego na kwas octowy, co wrazie nadmiaru wyprodukowanego aldehydu octowego może znaleźć zastosowanie i dać kwas o wysokiej koncentracji lub octan sodu. Gliceryna jest produkowana również w znacznej części z tłuszczów importowanych i w razie ustania importu, a wzmożonego zapotrzebowania na tłuszcze produkcja gliceryny, a co za nią idzie i jej pochodnych, do prochów armatnich włącznie, będzie ograniczona lub wogóle ustać musi, dlatego też zmiana w nastawieniu surowców dla produkcji gliceryny jest przynajmniej w części konieczna, aby być przygotowanym na wszelki wypadek. Stała natomiast nadprodukcja cukru w Polsce, która w latach nieurodzaju i przy katastrofalnie niskich cenach jest uwidoczniona w wykazach statystycznych w liczbie conajmniej 10 000 wagonów wskazuje, że na ten surowiec dla gliceryny w Polsce zawsze liczyć można. Przeznaczenie kilku tysięcy, czy nawet kilkunastu tysięcy ton z eksportu będzie bez wszelkiego uszczerbku dla polskiej gospodarki cukrowej. Jest to drobiazg stanowiący 1—2% produkcji. Zorganizowanie jednak przedsiębiorstwa nie może nastąpić dorywczo, jak każdy przemysł specjalny, wymaga i wytwórnia gliceryny metodycznego przygotowania i wyszkolenia ludzi w specjalności, w której mamy naogół bardzo mało poważnych fachowców. Dlatego też sprawa zbudowania i uruchomienia wytwórni gliceryny jest pilną koniecznością i wysuwa się na czoło jako jedno z nieodzownych do rozstrzygnięcia zagadnień obrony. W zakresie surowców chemicznych przemysł w Polsce musi iść własnymi drogami. Bez własnych surowców i bez własnych metod produkcji nie będziemy w możności wytwarzać najkonieczniejszych środków obrony. Tego rodzaju wytwórczości muszą podporządkować się i te gałęzie produkcji, które od zagadnień gospodarczych o charakterze państwowym stoją zdala i nie widzą jeszcze tego związku jaki istnieje pomiędzy nimi, a momentem który zdawien dawna nazywany był „Potrzebą".

Inż. ST. RACZYŃSKI

Gliceryna jako surowiec obronny

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Bezdymne prochy nitrocelulozowe i nitroglicerynowe zostały wynalezione prawie że jednocześnie w osiemdziesiątych latach ubiegłego wieku. Jedne i drugie mają swoje strony ujemne i dodatnie; to też niektóre państwa wprowadziły wyłącznie do użytku nitrocelulozowe, jak Francja, inne zaś wyłącznie nitroglicerynowe, jak Anglia, Włochy, niektóre zaś, jak Niemcy, mają jedne i drugie.

Główne zalety prochów nitroglicerynowych

stanowią: znacznie łatwiejszy i szybszy sposób fabrykacji, niższa cena oraz większa siła miotająca.

Powyższe okoliczności powodują szybki wzrost znaczenia prochów nitroglicerynowych jako środka obronnego. Wobec tego zachodzi konieczność rozejrzenia się w źródłach zaopatrzenia w krajowe surowce do wyrobu prochów nitroglicerynowych. Chodzi właściwie o jeden tylko surowiec potrzebny do wyrobu nitrogliceryny, o glicerynę dynamitową, ponieważ zaopatrzenie w celulozę do nitracji, kwasy siarkowy i azotowy oraz inne materiały wchodzi w zakres fabrykacji bawełny strzelniczej i prochów nitrocelulozowych.

Glicerynę dynamitową produkują obecnie w Polsce dwie fabryki przetworów tłuszczowych: 1. Schicht-Lever S. A. Warszawa oraz 2. Tow. Akc. Strem, fabryka w Strzemieszycach.

Obydwie te fabryki otrzymują glicerynę jako uboczny produkt przy rozszczepianiu tłuszczów i olejów, po czym surowy produkt poddają koncentracji i rektyfikacji.

Gdzie i w jaki sposób zaopatrują się w tłuszcze i oleje nasze fabryki przetworów tłuszczowych?

Otóż przemysł mydlarski w Polsce dotychczas korzystał w przeważającej mierze z surowca zagranicznego, gdyż surowca krajowego w dostatecznych ilościach do celów tej produkcji dotąd jeszcze nie ma.

W drugiej połowie 1932 r. dzięki powstaniu kilku nowych zakładów olejarskich, głównie zaś olejarni w Gdyni, tłuszcze i oleje roślinne wyrabiane są w kraju. Zdolność przetwórcza polskich zakładów olejarskich jest duża i przewyższa zapotrzebowanie krajowe i przez to import olejów prawdopodobnie wkrótce zupełnie ustanie. Słaba z tego jednak pociecha, gdyż olejarnie w Gdyni i w Gdańsku pracują w 100% na surowcu importowanym z krajów zamorskich, pozostałe zaś najprawdopodobniej również w przeważającej ilości korzystają z surowców importowanych.

Praktyczna wydajność gliceryny dynamitowej z tłuszczów wynosi około 8% (7,9%), więc celem uzyskania jednej tony gliceryny dynamitowej należy przerobić ca 13 ton tłuszczu pół na pół z olejem w sposób nowoczesny przez rozszczepianie tłuszczu. Średnie bowiem i drobne zakłady mydlarskie w Polsce stosują zacofany sposób zmydlania tłuszczów, przy czym ługów pomydlanych nie przerabiają i przez to gliceryny nie wyzyskują. Zużycie tłuszczów w Polsce do celów mydlarskich wynosi ca 40 000 t, z tej ilości można otrzymać ca 3 200 t gliceryny. Praktycznie uzyskuje się gliceryny ca 1 200 t rocznie. Czyli spuszczając ługi pomydlarskie do kanałów, marnuje się bezpowrotnie ponad 2 000 t gliceryny o wartości ponad 6 000 000 zł. Zresztą te ługi wskutek wysokiej zawartości soli mineralnych przy przeróbce dają glicerynę w marnym gatunku, o wysokiej zawartości popiołu. Taki sposób fabrykacji w wielu krajach jest ustawowo zabroniony.

Największe olejarnie w Polsce są położone ze stanowiska obrony Państwa niekorzystnie.

W większym przemyśle tłuszczowym zaangażowany jest poważnie kapitał zagraniczny, nie można się dziwić, jeżeli z własnej inicjatywy względów obrony Państwa nie bierze pod uwagę. Zwracanie na tę sprawę uwagi czynników rządowych i ustalenie dla tego przemysłu pewnego przemyślanego programu spowodowałoby stopniowo całkowity zanik tego zbędnego importu i zastąpienie go przez produkty pracy polskich rolników, zaś przy planowym rozwoju — powstanie nowych zakładów w centrum i na wschodzie kraju.

Gdybyśmy jednak mieli szczęście doczekać takiej chwili, to pomimo to wytwórczość krajowa tłuszczów i olejów, jako źródło zaopatrzenia w glicerynę dynamitową wystarczająca w czasie pokoju, może całkiem zawieźć w czasie wojny.

Po pierwsze, nie będzie można dostatecznie zwiększyć wydajności, po drugie tłuszcze i oleje będą jednocześnie ważnym artykułem spożywczym.

W czasie wojny wykorzystuje się każde możliwe źródło surowca z możliwie największym natężeniem. Należy więc rozejrzeć się za ewentualnym innym źródłem zaopatrzenia w glicerynę dynamitową, wyjaśnić możliwości, zawczasu opracować metody i stworzyć odpowiedni warsztat produkcyjny z kadrą doświadczonego personelu. W godzinę potrzeby na naukę i improwizację nie będzie czasu, trzeba zaraz zająć się bliżej tą sprawą.

Otóż istnieje obecnie w Polsce poważne krajowe źródło otrzymywania gliceryny dynamitowej — jest nim fermentacja cukru oraz melasy cukrowej.

Już w roku 1858 znakomity uczony francuski Pasteur spostrzegł, że podczas fermentacji drożdżowo-spirytusowej win i piw wytwarza się zawsze pewna określona, wynosząca ok. 3,5% wagi użytego cukru ilość gliceryny. Dopiero w ostatnich czasach udało się zbadać i ustalić warunki, w których przy fermentacji otrzymuje się glicerynę jako główny produkt. Wojna światowa dostarczyła znakomitej okazji do urzeczywistnienia tego procesu na wielką skalę. Wobec ostrego braku tłuszczów w państwach centralnych do celów spożywczych, technicy zmuszeni byli szukać innych surowców do otrzymywania gliceryny niezbędnej do fabrykacji prochów.

Aczkolwiek ówczesne metody fe mentacyjne były bardzo mało wydajne, to jednak ponieważ względy rentowności nie odgrywały żadnej roli, ruszono odrazu na całą parę z budową fabryki i następnie z produkcją — wychodząc z najczystszego cukru. Z biegiem fabrykacji metody produkcyjne zostały tak dalece udoskonalone, że po wojnie metoda stała się konkurencyjną i może pokryć każde zapotrzebowanie na glicerynę (Das Glycerin, Dr Ing. E. Schlenker 1932, str. 154).

Ze względu na zagrożenie Polski od wschodu i zachodu należy podzielić cukrownie według ich sytuacji na trzy następujące grupy: wschodnia, centralna, zachodnia.

Produkcja cukru i melasy w r. 1931/2 wynosiła:

	Cukru	Melasy
Grupa wschodnia .	59 461 t	9 000 t
„ centralna .	26 654 t	5 080 t
„ zachodnia .	443 765 t	66 564 t

Czyli, że zespoły cukrowni pierwszych tylko dwóch grup mogą zapewnić dostarczenie surowca (melasy) do otrzymania ponad 2 000 t gliceryny dynamitowej rocznie. Ilość zupełnie poważna, przy czym należy wziąć pod uwagę, że metoda fabrykacji pozwala na stosowanie do tegoż celu jako surowca również czystego cukru.

Należy podkreślić tę okoliczność, że zapasy melasy znajdujące się w kilku zakładach przemysłowych nie wymagałyby żadnego wysiłku do zgromadzenia, nabycia i dostarczenia w miarę potrzeby do miejsca przeróbki w przeciwieństwie do takich materiałów jak tłuszcze i oleje.

W drodze fermentacji z melasy oprócz gliceryny otrzymuje się drożdże piekarskie, alkohol etylowy, aldehyd octowy i węgiel aktywowany — wszystko produkty mające pierwszorzędne znaczenie dla Gospodarki Narodowej.

Aldehyd octowy otrzymywany jako produkt uboczny przy fermentacji cukru, jest też ważnym surowcem obronnym. Jest bowiem materiałem wyjściowym łącznie z formaldehydem do produkcji pentaerytrytu. Ten ostatni produkt po znitrowaniu daje bardzo silny materiał wybuchowy „pentryt" (pentaerytryt-tetranitrat). Pentryt doskonale nadaje się do wielu zastosowań wojskowych. Produkja jego posiada to szczególne znaczenie, iż jest on produktem syntetycznym, nie pochodzącym z węgla kamiennego, natomiast opartym na dostępnych surowcach krajowych.

Sprawa obrony Kraju nakazuje stworzenie w możliwie najkrótszym czasie zakładu przemysłowego do przeróbki cukru i melasy w drodze fermentacji celem otrzymywania gliceryny dynamitowej i innych artykułów z tym, żeby w razie potrzeby produkcję tę można było szybko rozwinąć do pożądanej wydajności.

Taki zakład przemysłowy miałby całkowitą rację bytu w czasie pokoju i byłby nawet wysoce rentowny, gdyby pozwolono mu sprzedawać na wolnym rynku wszystkie jego produkty.

Sprawa powstania zakładu przemysłowego do przetwarzania melasy względnie cukru na glicerynę w drodze fermentacji była w Polsce kilkakrotnie podnoszona przez inż. Śliwińskiego, Dyr. Cukrowni w Gnieźnie i Dep. Uzbr. M. S. Wojsk. Szereg czynników, głównie zaś koniunktura kryzysowa, stanęły na przeszkodzie ku realizacji. Obecnie cena na glicerynę poszła mocno w górę, inne warunki są również bardziej sprzyjające.

Oprócz glicerynowej fermentacji melasy można przeprowadzać inne fermentacje alkoholowe, jak etylową lub butanolową.

Alkohol butylowy znajduje zastosowanie jako niezastąpiony rozpuszczalnik do lakierów nitrocelulozowych. Zapotrzebowanie krajowe na ten artykuł wynosi do 40 ton rocznie, co przedstawia wartość 200 000 zł i będzie wzrastało z każdym rokiem.

Najwyższy czas, aby niezwłocznie podnieść na nowo całą sprawę i przystąpić do realizacji budowy fabryki do przeróbki melasy w myśl naszkicowanego planu.

TEZY:

1. Gliceryna należy do podstawowych surowców obronnych, przeto wszelkie możliwe źródła otrzymywania jej, czyli przemysły wytwarzające muszą być podporządkowane wymaganiom obrony Państwa i otoczone stosowną opieką. Jako przemysły wytwarzające należy uważać przemysł tłuszczowy oraz przemysł fermentacyjny.

2. Rozmieszczenie geograficzne istniejących zakładów olejarskich obecnie jest bardzo niekorzystne dla celów obronnych Państwa, ponieważ wszystkie ważniejsze zakłady znajdują się na peryferiach Państwa, przeważnie zachodnich. Powstawanie nowych zakładów powinno być kierowane do województw południowo-centralnych.

3. Należy systematycznie dążyć do całkowitego przejścia na surowce krajowe całego przemysłu tłuszczowego.

4. Należy zobowiązać ustawowo do stosowania w przemyśle mydlarskim nowoczesnych, racjonalnych sposobów przerobu tłuszczów, z wykorzystaniem gliceryny. Należy dążyć do koncentracji przemysłu mydlarskiego, obecnie nadmiernie rozproszonego.

5. Poza wykorzystaniem gliceryny tłuszczowej trzeba stworzyć inne źródła otrzymywania

gliceryny, niezbędnego surowca do wyrobu prochu. Takim źródłem powinna być fermentacja cukru albo melasy.

6. Należy wykorzystać procesy fermentacyjne do otrzymywania rozpuszczalników do wyrobu lakierów nitrocelulozowych, w których już obecnie odczuwa się katastrofalny brak, hamujący rozwój zastosowania lakierów nitrocelulozowych.

Dr KAZIMIERZ LICHTENSTEIN

Przemysł olejarski w Polsce

Rys gospodarczy.

Przemysł olejarski w Polsce wykazuje w ostatnich latach bardzo silną tendencję rozwojową, dowodem czego jest fakt powstawania całego szeregu nowych fabryk, zajmujących się przerobem nasion oleistych jak również fakt stałego rozszerzania istniejących zakładów. Spowodowane to jest w pierwszym rzędzie polityką Rządu, który dążąc do zapewnienia rolnikom opłacalnych cen za nasiona oleiste utrudnia import surowców egzotycznych, jak kopra, arachid, nasiona palmowe, siemie lniane La Plata i innych.

Wytyczne polityki tłuszczowej Rządu łączy pewna analogia z zasadami polityki zbożowej. Sprawa ta była przedmiotem obrad podkomisji tłuszczowej komisji surowców. Jedną z naczelnych zasad ma być zapewnienie rentowności uprawy nasion oleistych dla producentów rolników, do tego celu zmierza ograniczenie importu oraz premiowanie eksportu krajowych produktów oleistych.

Ponieważ zaś krajowa produkcja nasion oleistych nie jest w stanie zaspokoić wewnętrznego zapotrzebowania, przewidziane jest dopuszczenie importu niektórych niezbędnych surowców tłuszczowych i tłuszczów, przy czym importowe opłaty celne pozwolą na uzyskanie funduszów dla premiowania eksportu. Spośród zagadnień obliczonych na dalszą metę należy wymienić politykę Rządu w kierunku oddziaływania na organizacje przemysłowe co do racjonalnego rozmieszczenia przemysłu przetwórczego. Zasada przydziału kontyngentu opierać się będzie na przewidywanej różnicy pomiędzy zapotrzebowaniem kraju a rozmiarami spodziewanej produkcji. Kryterium ceny ma być ustalane na podstawie potrzeb przemysłu w zakresie jakości i stopnia przetworzenia importowanych artykułów.

Istnieje ścisła koordynacja polityki kontyngentowej z polityką tłuszczową; dla stworzenia trwałych podstaw tychże Ministerstwa Przemysłu i Handlu oraz Rolnictwa i Reform Rolnych mają opracować projekt odpowiednich ustaw. Dążeniem Rządu jest wyeliminowanie tranów i olejów egzotycznych z produkcji olejów jadalnych, zastępując je całkowicie utwardzonym olejem rzepakowym, słonecznikowym oraz innymi tłuszczami krajowymi [1]).

Przywóz tłuszczów niezbędnych jak naprzykład: rycynusu dla celów leczniczych i lotniczych, tranu technicznego dla przemysłu garbarskiego i włókienniczego, sezamu, oleju drzewnego, kopytowego, to jest tych surowców, które nie dają się zastąpić dla odpowiednich celów surowcami krajowymi, będzie należycie zabezpieczony.

Jak z powyższego wynika zasady polityki Rządu w najwyższym stopniu popierają krajową produkcję nasion oleistych jak też i krajowy przemysł olejarski i stwarzają trwałe podstawy jego rozwoju i rentowności. Do tej pory polityka Rządu opierała się w latach ostatnich, ogólnie biorąc, na tych samych zasadach. Ministerstwo Przemysłu i Handlu dążyło do zapewnienia zbytu krajowych nasion oleistych, które to transakcje zawierane były pomiędzy Centralą Obrotu Nasion Oleistych jako organizacją producentów a Związkiem Polskich Olejarni, który występował w imieniu przemysłu. Umowa ramowa podpisana na kampanię 1936/37 opiewa na następujące ilości [2]):

rzepak	25 000	ton
siemie lniane	25 000	„
siemie konopne	5 000	„
słonecznik	4 000	„

Na skutek zmian koniunkturalnych jakie zaszły umowa ta nie została w pełni wykonana. Niemniej jednak cyfry powyższe dają przybliżony obraz krajowej produkcji surowców oleistych, których produkcja stale wzrasta i aczkolwiek jest rzeczą bardzo trudną uzyskanie dokładnych danych, to jednak można przypuszczać, że w roku bieżącym cyfry te zostaną podwyższone o 30—50%. W okresie czasu od 1. I. 1937 do 1. XI. 1937 zostały do Polski sprowadzone następujące ilości surowców i tłuszczów.

oleje i tłuszcze roślinne prócz utwardzonych	2 332 t,	wart. 1 658 tys. zł
oleje i tłuszcze utwardzone . . .	5 724 „	„ 4 361 „ „

[1]) Według sprawozdania zamieszczonego w Gazecie Handlowej.

[2]) Według Wiadomości Głównego Urzędu Statystycznego.

trany, tłuszcze zwierząt morskich	8 731	t,	wart. 5 483 tys. zł
kopra	8 196	„	„ 4 107 „ „
nasiona słonecznikowe	7 011	„	„ 1 875 „ „
nasiona palmowe	18 718	„	„ 7 285 „ „
nasiona rycynowe	2 121	„	„ 850 „ „
inne nasiona i owoce oleiste	5 755	„	„ 2 343 „ „

Jak z powyższego wynika import tak surowców oleistych jak i olejów jest ciągle bardzo duży, co daje podstawy rozwoju przemysłu tego w Polsce.

Jak widzimy z załączonej mapki orientacyjnej przemysł olejarski w Polsce rozmieszczony jest w przeważającej części w okręgach północnych. Jest to wynikiem jego historii rozwoju: w pierwszym okresie rozwoju przemysłowego Państwa Polskiego zapotrzebowanie pokrywane było w przeważającej mierze przez import tłuszczów i olejów. W północnowschodniej części kraju, a więc na Wileńszczyźnie i w Białostockim istniał dosyć poważny przemysł oparty głównie na lnie, który w tamtych stronach jest uprawiany w dużych ilościach. Gotowe produkty importowane były surowcem przemysłu mydlarskiego (trany, tłuszcze rybie i zwierzęce), lakierniczego (siemie lniane La Plata) i rafineryjnego (oleje egzotyczne). Po tym okresie powstaje szereg firm w Gdyni i Gdańsku, które przerabiają nasiona importowane, w okresie tym koncern Schicht - Lever buduje bardzo dużą olejarnię w Gdyni pod firmą „Union S. A.“ oraz powstaje szereg dużych fabryk w wolnym mieście Gdańsku. Wszystkie te Zakłady były nastawione na przerób surowców egzotycznych. Następnie rolnicy rozpoczynają na szerszą skalę produkcję nasion oleistych, znajdując ją bardziej rentowną od produkcji zbóż. Powstaje Związek Producentów Nasion Oleistych Ziem Zachodnich, który bardzo skutecznie broni interesów swoich członków. Sfery te organizują olejarnię rolniczą w Szamotułach, której pomyślny rozwój stanowi dobrą prognozę dla innych poczynań opartych na zasadzie ścisłej współpracy olejarni z rolnictwem. Olejarnia w Szamotułach posiada tłocznię, fabrykę pokostu a w roku ubiegłym została uruchomiona rafineria oleju jadalnego. Zdolność produkcyjna tej fabryki wynosi ok. 23 000 kg nasion dziennie.

W okręgach południowych i centralnych do roku ubiegłego nie było ani jednej olejarni prowadzonej na skalę przemysłową. Dopiero w ostatnim czasie powstały dwie rafinerie we Lwowie i Żółkwi oraz dwie tłocznie, które jednak nie mogą przerobić nawet drobnej części nasion oleistych, produkowanych na tym terenie.

Załączona mapka rozmieszczenia przemysłu olejarskiego w Polsce posiada charakter wyłącznie orientacyjny. Zdolność przetwórcza poszczególnych zakładów jest określona przez autora szacunkowo na skutek braku oficjalnych danych, względnie ich niedostępności.

Surowce i metody otrzymywania oleju z nasion.

Surowce będące do dyspozycji podzielić można na krajowe i zagraniczne. Do pierwszych należą:

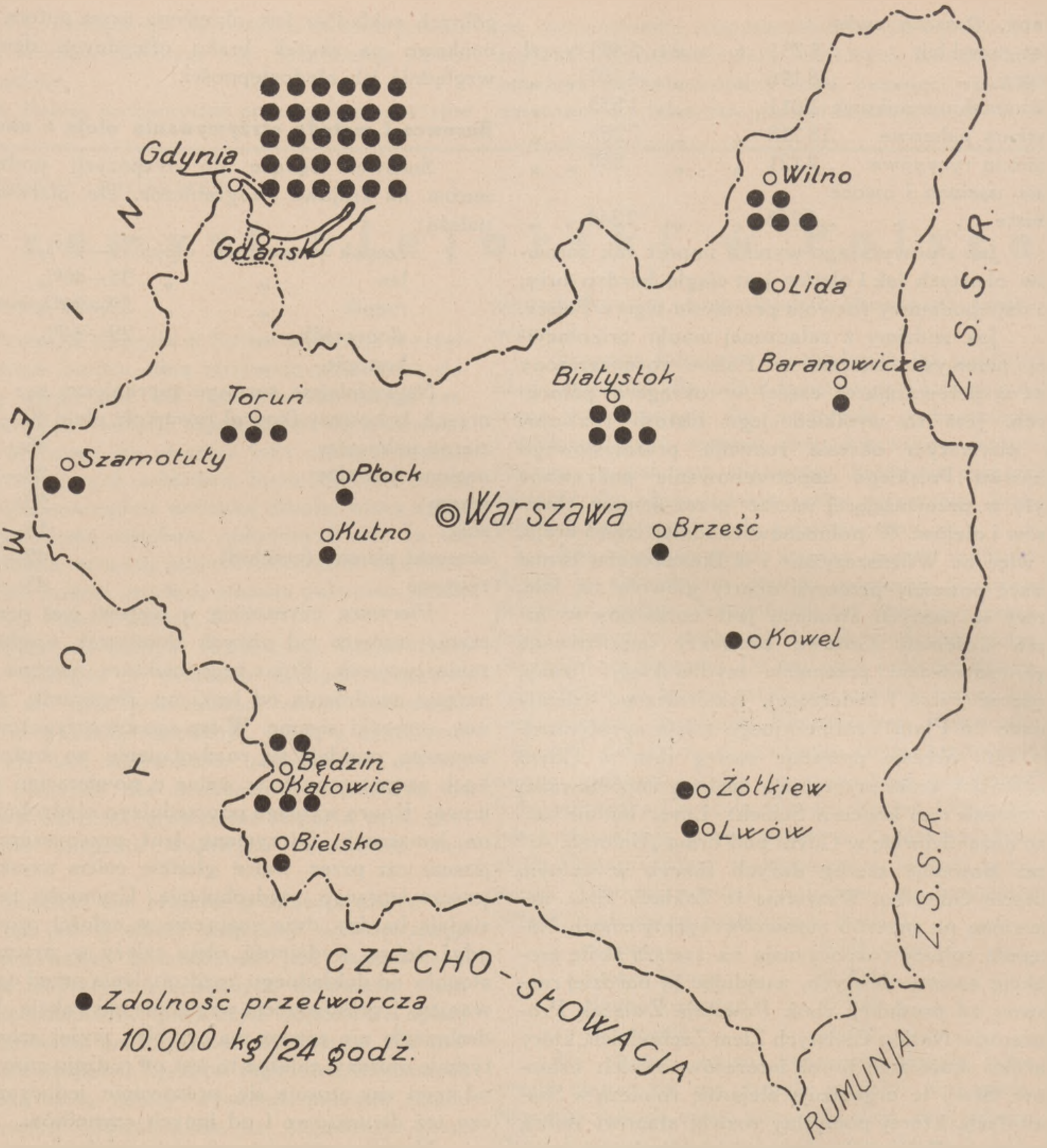
rzepak	zawartość oleju	39—44%
len	„ „	35—40%
rzepik	„ „	32—36%
słonecznik	„ „	29—34%
konopie	„ „	

Najważniejsze surowce zagraniczne są:

orzech kokosowy (kopra)	zawartość oleju	60—70%
ziarna palmowe	„ „	46—52%
nasiona bawełny	„ „	20—25%
sezam	„ „	50—56%
soja	„ „	16—18%
orzeszki ziemne (arachid)	„ „	42—50%
rycynus	„ „	45—55%

Pierwszą czynnością w olejarni jest oczyszczenie surowca od obcych domieszek względnie zanieczyszczeń. Prócz tego niektóre nasiona wymagają uwolnienia od łuski np. słonecznik, rycynus, orzeszki ziemne. W ten sposób przygotowany surowiec poddaje się rozdrobnieniu na śrutownikach zaopatrzonych w walce o powierzchni rowkowej. Kopra wymaga poprzedniego rozdrobnienia na łamaczach. Otrzymany śrut przepuszcza się jeszcze raz przez walce gładkie celem uzyskania jeszcze lepszego rozdrobnienia. Czynności te posiadają bardzo duże znaczenie w całości procesu, gdyż dobra wydajność oleju zależy w znacznym stopniu od dokładnego rozdrobnienia przed ogrzewaniem i prasowaniem względnie ekstrakcją. Rozdrabnianie nie zawsze ma przebieg wyżej schematycznie opisany, zależne to jest od rodzaju surowca, od tego czy stosuje się prasowanie jednorazowe czy też dwurazowe i od innych czynników.

Metody otrzymywania oleju dzielą się na dwie grupy: metody ekstrakcyjne i metody posługujące się ciśnieniem. Ekstrahowanie rozpuszczalnikiem np. benzyną pozostawia w śrucie zaledwie 2% oleju, podczas gdy metody inne pozostawiają 6—10%. Jednak ta duża różnica jest częściowo niwelowana ujemnymi stronami, które w sumie powodują, że tylko przy bardzo dużych urządzeniach jest ona bardziej rentowna. Ujemnymi stronami tej metody są: wysoka cena rozpuszczalników. Firma MIAG, która buduje urządzenia ekstrakcyjne poleca benzynę o granicach wrzenia 80—100° C; jest rzeczą jasną, że produkt ten jest znacznie droższy od benzyny motorowej, znajdującej się na rynku. Dalszymi ujemnymi stronami są: duże stosunkowo zużycie pary i wody do chłodzenia. Śrut otrzy-



Rys. 1.
Mapka rozmieszczenia przemysłu olejarskiego w Polsce.

many po ekstrakcji często zawiera ślady benzyny i wprawdzie przy należytym sposobie postępowania jest on zupełnie pozbawiony woni to jednak często się zdarza, że woń ta występuje po pewnym czasie. Pozatem olej lniany otrzymany tą metodą nie nadaje się do wyrobu pokostów.

Prasowanie nasion następuje zwykle po ogrzaniu, które odbywa się w prażniach ogrzewanych parą, ogrzewanie bezpośrednio ogniem powoduje częste przepalanie i niejednolite ogrzanie, a co za tym idzie, ujemnie wpływa na wydajność i kolor oleju. Podwyższona temperatura powoduje ścinanie się białka, a pozatem ułatwia wyciekanie oleju z komórek przy prasowaniu. Celem uzyskania jednolitego ogrzania prażnie są zaopatrzone w mieszadła.

Prasy istniejące dzielą się na trzy typy:

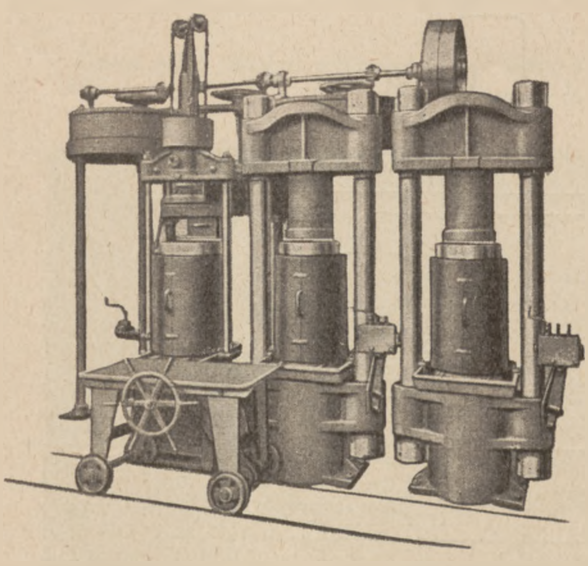
1. Prasy cedzidłowe.
2. „ etażowe (anglo-amerykanki).
3. „ ślimakowe.

P r a s y c e d z i d ł o w e. Ten typ pras jest najbardziej w Polsce rozpowszechniony, tok pracy przy ich użyciu jest następujący. Nasiona odpowiednio rozdrobnione i ogrzane umieszcza się w stalowym cylindrze, posiadającym dużo małych otworów, przez które wycieka olej po zastosowaniu ciśnienia. Przy napełnianiu na dno cylindra

kładzie się najpierw stalową płytę, następnie krążek z tkaniny wełnianej a na to odmierzoną ilość nasienia, które przykrywa się znowu krążkiem wełnianym, stalową płytą, na którą przychodzi znowu krążek wełniany, warstwa nasienia itd. W ten sposób postępuje się aż do zupełnego wypełnienia całego cylindra. Z chwilą kiedy to nastąpi włącza się ciśnienie prasy hydraulicznej.

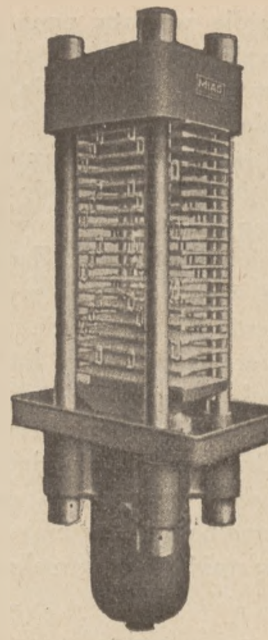
Zależnie od wielkości prasy różnią się urządzenia pomocnicze do napełniania, ubijania i transportu. Małe pojedyncze prasy posiadają zwykle urządzenia do hydraulicznego ubijania ładunku przed tłoczeniem. Urządzenia większe posiadają dwa tłoki przy prasie osobnej do napełniania i opróżniania cedzidła. Przy opróżnianiu tak zwanym wybijaniu podnosi się tłok dolny, dzięki czemu makuchy stopniowo podnoszą się i są zdejmowane. Tłok górny służy do ubijania ładunku. Cedzidło z ładunkiem przewodzi się następnie do prasy hydraulicznej.

Odmianą konstrukcyjną tych pras są cedzidła składające się ze stalowych prętów. Olej wypływa przez szczeliny pomiędzy prętami. Ciśnienie stosowane przy tych prasach wynosi zwykle 300 do 350 atmosfer.



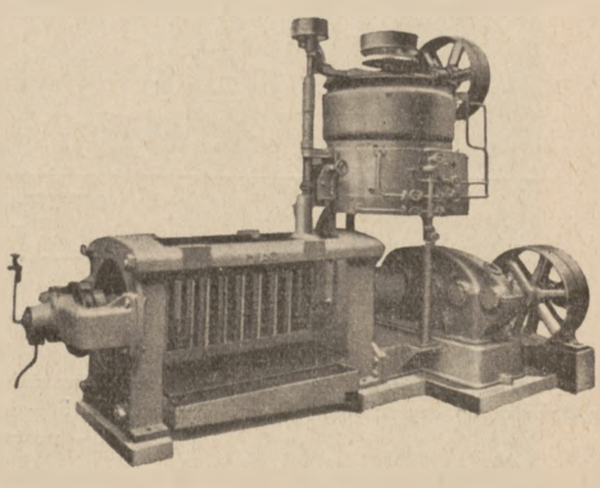
Rys. 2.
Prasa cedzidłowa firmy Miag.

P r a s y e t a ż o w e (a n g l o - a m e r y k a n k i). Tok pracy przy użyciu tych pras jest następujący: z odpowiednio rozdrobnionego i ogrzanego nasienia formuje się na specjalnej maszynie prostokątne makuchy, owija się w płótno i umieszcza pomiędzy poziomo leżącymi płytami stalowymi prasy hydraulicznej. Po włączeniu ciśnienia olej wycieka przez płótno i spływa otwartymi bokami prasy. Po ukończonym wyciskaniu makuchy wyjmuje się, zdejmuje się płótna i obcina boki, ponieważ zawierają one stosunkowo dużo oleju i dlatego muszą być jeszcze raz tłoczone.



Rys. 3.
Prasa etażowa firmy Miag.

P r a s y ś l i m a k o w e. Ostatnim wyrazem postępu techniki olejarskiej są prasy ślimakowe. Działają one w sposób ciągły zupełnie automatycznie, nie wymagają żadnej obsługi a tylko nadzoru. Jeden robotnik może nadzorować do dziesięciu pras tego typu. Dalszą zaletą ich jest brak zużycia krążków wełnianych czy też płócien, jak to ma miejsce w systemach poprzednio opisanych. Odznaczają się one dużą wydajnością, stosunkowo niską ceną oraz małym zużyciem energii.



Rys. 4.
Prasa ślimakowa firmy Miag.

Ciśnienie w nich powstaje przez obrót ślimaka w cedzidle składającym się ze stalowych prętów. Pozostałość opuszcza prasę na końcu cedzidła we formie okruchów wielkości dłoni. Ogrzewanie materiału następuje w prażni ogrzewanej parą i zmontowanej bezpośrednio na ślimacznicy. Dopływ nasion z prażni do ślimacznicy odbywa się całkowicie automatycznie: z chwilą gdy ci-

śnienie w cedzidle wzrasta ponad przewidzianą normę, wyłącza się sprzęgło ślimaka doprowadzającego i samoczynnie włącza się z chwilą gdy ciśnienie opadnie.

Jak wyżej wspomniałem, prasy te są wynikiem ostatnich prac w dziedzinie techniki i dlatego cały szereg nawet wybitnych specjalistów odnosi się do nich krytycznie. Zarzuca się im, że nie są w stanie tak dokładnie wycisnąć olej jak prasy hydrauliczne. I rzeczywiście prasy ślimakowe wyrabiane nawet jeszcze dwa lata temu z tego powodu nadawały się jedynie jako prasy pierwszego stopnia. Obecnie jednak firmy tak poważne jak F. Krupp Grusonwerk Magdeburg oraz Miag S. A. Braunschweig gwarantują następujące zawartości maksymalne oleju w makuchach:

len	zawartość oleju w makuchu	6,2—6,8%
rzepak	„ „ „	6,8—7,0%
słonecznik	„ „ „	7,0—7,5%

Powyższe cyfry wskazują na to, że obecnie budowane ślimacznice nie ustępują pod względem dokładności pracy prasom hydraulicznym przewyższają je natomiast pod wieloma względami, jak to wyżej zostało opisane.

w tekście ryciny przedstawiają prasy firmy MIAG oraz fragmenty rafinerii wykonanej przez firmę Zieleniewski Fitzner-Gamper.

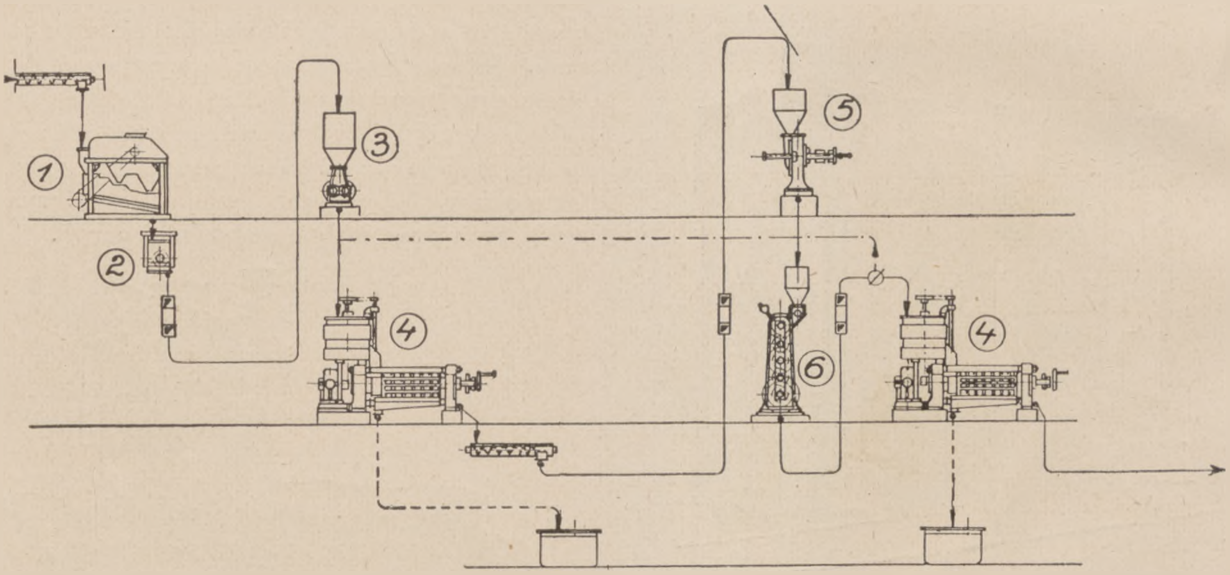
Jak wiadomo oleje roślinne dzielą się na schnące i nieschnące. Do pierwszych należy olej lniany i konopny, do drugich olej rzepakowy. Każdy olej może być zrafinowany na olej jadalny, a olej lniany i konopny mogą być przerobione na pokost.

Rafinowanie olejów.

Rafinowanie olejów roślinnych polega ogólnie biorąc na odkwaszeniu, bieleniu i odwonieniu.

1. Odkwaszenie (neutralizowanie) i mycie.

Olej surowy ogrzewa się w otwartym zbiorniku z dnem stożkowym i zadaje odpowiednią ilością ługu sodowego o stężeniu 15—20 Bé. Ilość ługu zależna jest od zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w oleju surowym. Temperatura tego procesu nie może być zbyt wysoka, ponieważ utworzone mydło łatwo się pieni. W czasie neutralizacji olej miesza się tak długo, dopóki utworzone mydło nie wytrąca się w formie płatków. Z tą chwilą przerywa się mieszanie, ażeby ole



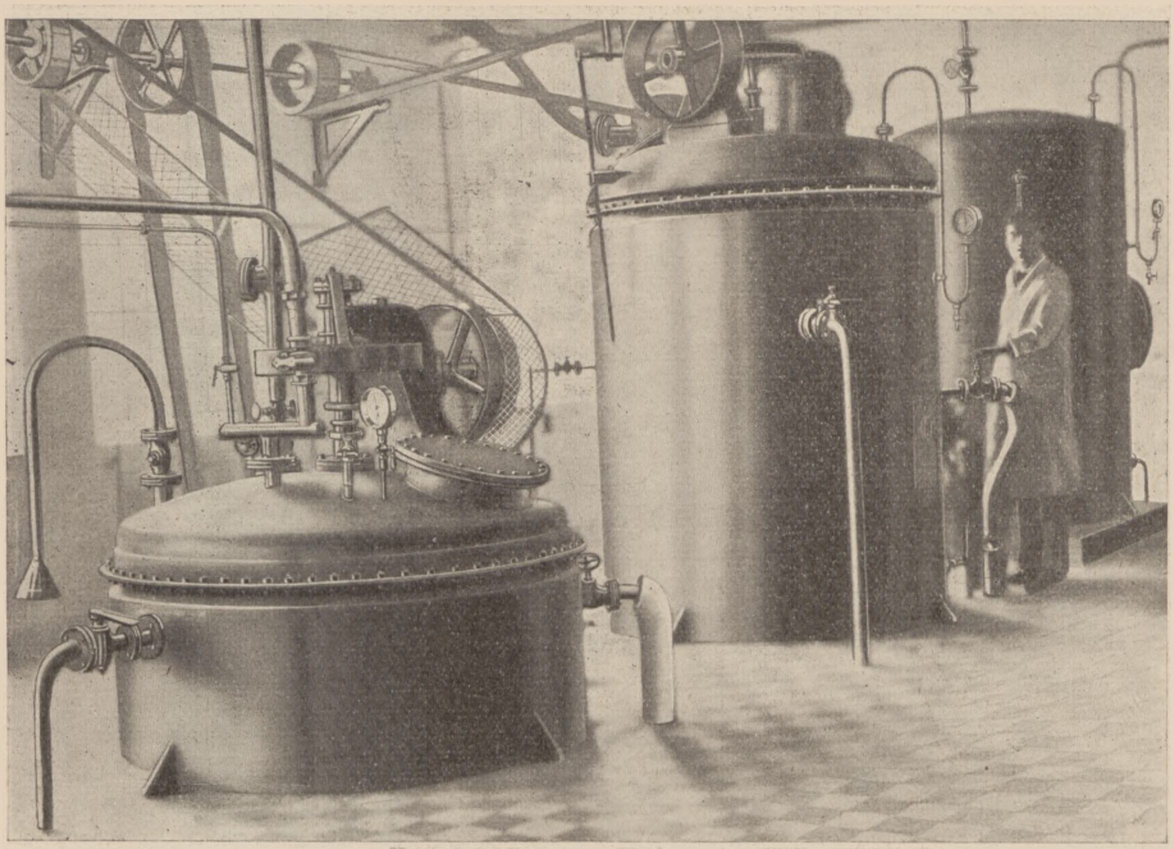
Rys. 5.
Schemat rozmieszczenia maszyn nowoczesnej olejarni.
1 — aspirator do czyszczenia nasion, 2 — magnes, 3 — walce pojedyncze, 4 — prasa ślimakowa, 5 — młynek tarczowy, 6 — postaw pięciowalcowy.

W Polsce istnieje kilka fabryk zajmujących się produkcją pras cedzidłowych: Bracia Bauerertz S. A. w Mijaczowie koło Myszkowa, K. Drzewiński w Łodzi, A. Gawuryn w Białymstoku. Prasy ślimakowe wyrabia firma Stocznia Gdańska, na rynku światowym przodują ślimacznice firm F. Krupp Grusonwerk Magdeburg-Buckau oraz firmy Miag A. G. Braunschweig. Urządzenia rafineryjne wykonują w Polsce firmy Zieleniewski Fitzner-Gamper S. A. oraz Gdańska Stocznia S. A. Załączone

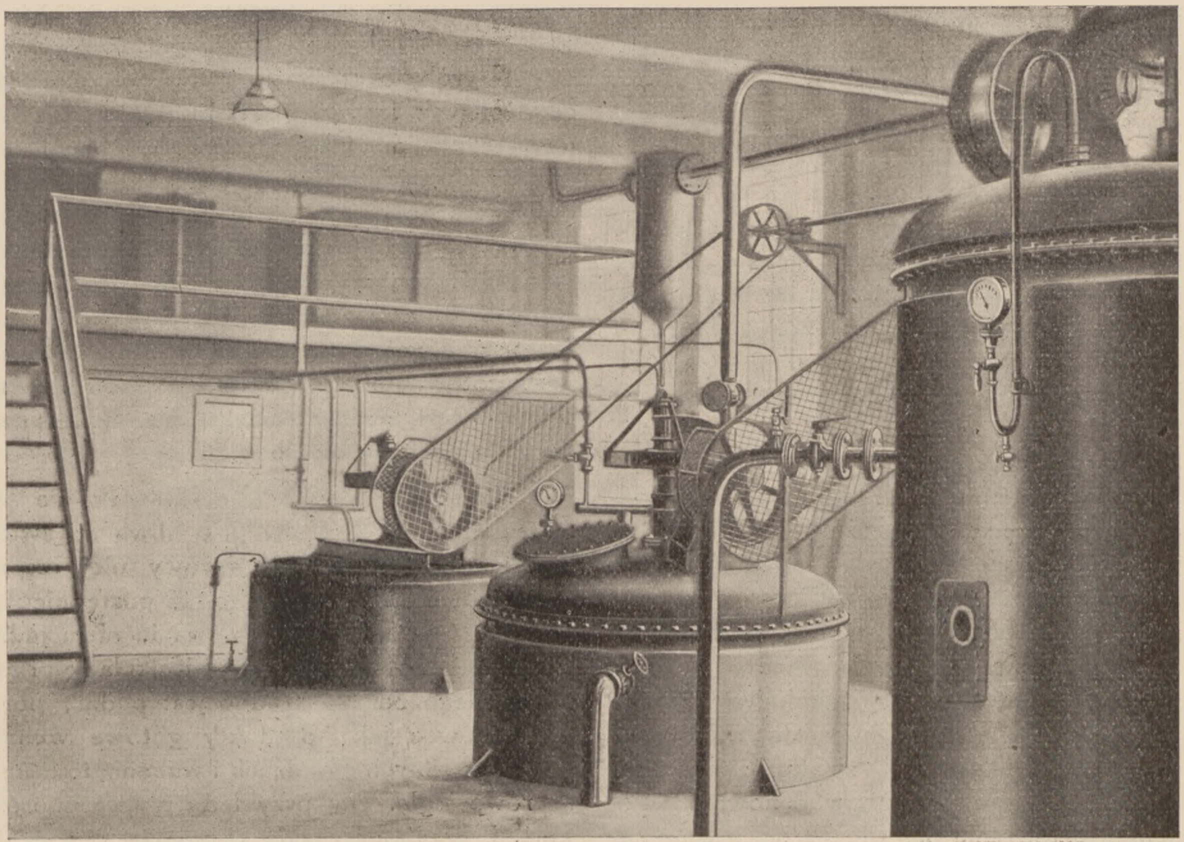
oddzielił się od mydła, które się odpuszcza. Zobojętniony olej ogrzewa się jeszcze raz i następnie myje słoną wodą. Przy większych urządzeniach do mycia stosuje się osobny aparat.

2. Suszenie i bielenie.

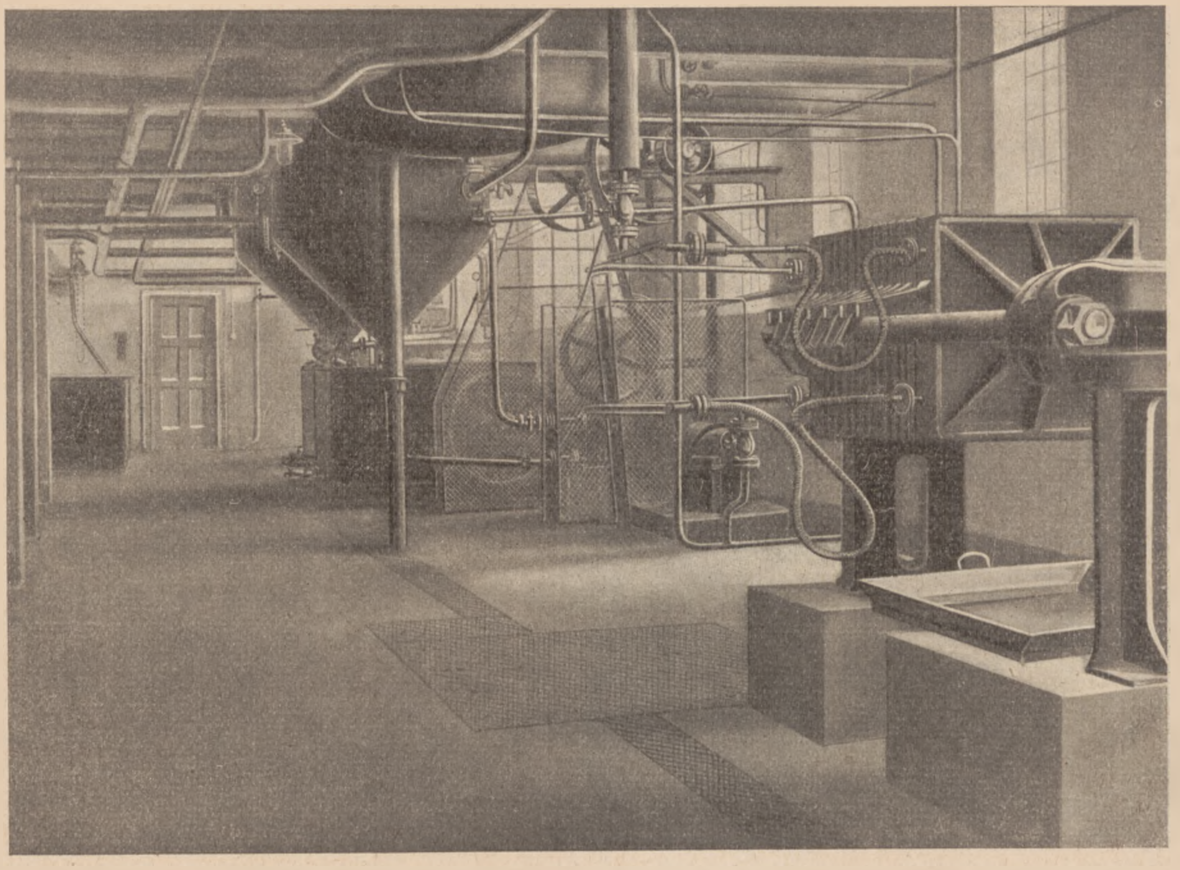
Do suszenia i bielenia przemytego oleju używa się aparatu próżniowego, zaopatrzonego w urządzenie do grzania i chłodzenia oraz w mieszadło. Przemyty olej wciąga się pod próżnią do aparatu bielącego i suszy możliwie dokładnie. Następnie



Rys. 6.
Górna część rafinerii wykonanej przez firmę Zieleniewski Fitzner-Gamper S. A., na rysunku widoczne: odkwaszacz, bielnik, odwaniacz.



Rys. 7.
Górna część rafinerii wykonanej przez firmę Zieleniewski Fitzner-Gamper S. A., na rysunku widoczne: odwaniacz, bielnik, aparat do chłodzenia.



Rys. 8.
Dolna część rafinerii wykonanej przez firmę Zieleniewski Fitzner-Gamper S. A., na pierwszym planie prasa filtracyjna, poza nią dolne części aparatów rafinacyjnych.

dodaje się również pod próżnią ziemię bielącą, często z dodatkiem węgla aktywnego i miesza się. Po ukończonym bieleniu olej ochładza się i razem z ziemią bielącą przepuszcza się przez prasy filtracyjne.

3. Odwanianie.

Aparat do odwaniania (destylator) ma za zadanie pozbawić olej zapachu i smaku. Jest to zbiornik cylindryczny zaopatrzony w wężownicę, w którym w przeciągu kilku godzin poddaje się olej działaniu przegrzanej pary wodnej pod próżnią. Temperatury oleju w czasie tego wahają się ok. 180°.

4. Chłodzenie oleju.

Odwoniony olej chłodzi się najpierw w odwaniaczu, a następnie pod próżnią wprowadza się do aparatu chłodzącego. Bardzo duże znaczenie posiada konieczność unikania zetknięcia się oleju gorącego z powietrzem, ponieważ przez to jakość oleju bardzo by się pogorszyła. Aparat do chłodzenia jest to cylinder stojący, zamknięty, zaopatrzony w mieszadło i wężownicę do chłodzenia. Ażeby zapobiec nabieraniu smaku żelazistego, zbiornik ten jest od wewnątrz cynowany. Po ukończonym chłodzeniu olej filtruje się jeszcze raz przez prasy zaopatrzone w płótna i papiery filtracyjne.

Pokosty.

Wyrób pokostów polega na gotowaniu schnącego oleju z tzw. sykatywami, które są żywiczanami, oleinianami lub naftenianami ołowiu, manganu lub kobaltu. Metale te działają katalitycznie przy procesie schnięcia, jednak ich sole nieorganiczne, względnie tlenki rozpuszczają się bardzo trudno w oleju i dlatego muszą przedtem być przygotowane ich połączenia organiczne, stosunkowo łatwo rozpuszczalne. Zdaniem autora — temperatura przy gotowaniu pokostu nie powinna przekraczać 105°, co jest możliwe oczywiście tylko przy stosowaniu wartościowych sykatyw.

Jednym z ważnych, aczkolwiek nie zawsze docenianych produktów jest oliwa do świecenia. W tym celu rafinuje się surowy olej rzepakowy 3% kwasem siarkowym albo też postępuje się analogicznie jak przy otrzymywaniu oleju jadalnego z wyłączeniem desodoryzacji. Kalkulację przemysłu olejarskiego bardzo trudno jest podać, ponieważ tak surowce jak i produkty gotowe wahają się w bardzo silnych granicach i wahania te nie zawsze są równoległe. Dla przykładu podaję sposób kalkulacji, przyjąwszy cenę za rzepak 58 zł za 100 kg, a cenę 155 zł za 100 kg oleju. W wypadku takim kalkulacja wygląda następująco:

cena 100 kg nasion rzepaku	. .	58 zł
robocizna i koszta energii	. .	3 „
podatki	. . . .	1 „
wydatki ogólne	. . . . . .	1 „
razem	. .	63 zł

Od sumy tej odejmujemy wartość 55 kg makuchu, która wynosi 9,90 zł i otrzymujemy kwotę 53,10 zł. Z powyższego wynika, że za cenę 53,10 zł otrzymujemy 36 kg oleju rzepakowego. Czyli cena własna 1 kg oleju rzepakowego wynosi 1,36 zł. Różnica 9 gr na 1 kg stanowi zarobek. Jak wyżej wspomniałem jakiekolwiek przeprowadzenie kalkulacji z góry jest rzeczą bardzo trudną a uzyskanie danych ścisłych jest wręcz niemożliwe, ponieważ wszystkie czynniki kalkulacji ulegają ciągłym zmianom a więc cena surowca, cena oleju gotowego, wydajność oleju z nasion, cena makuchu, a wreszcie koszt robocizny i ruchu jest dla każdej fabryki inny.

Powracając do opisanej na początku polityki Rządu należy podkreślić, że ona właśnie stanowi najbardziej trwałą podstawę rentowności przemysłu olejarskiego i pozwala na optymistyczne zapatrywanie się na przyszłość tego przemysłu w Państwie Polskim.

Inż. BOGDAN WOLFF
Katowice.

O tłuszczach utwardzonych

Tłuszcze utwardzone w polskiej gospodarce tłuszczowej.

Przywóz i wywóz nasion oleistych i tłuszczów w 1936 r. (Rocznik Handlu Zagranicznego).

Rodzaj	Przywóz ton	Wartość milj. zł	Wywóz ton	Wartość milj. zł
Nasiona oleiste	40 622	13,2	13 112	5,57
Tłuszcze	28 585	19,6	5 728	7,43

Ogółem wartość nadwyżki przywozu nad wywozem wyniosła w 1936 r. ok. 20 000 000 zł. Znaczną tę sumę wydano na zakup surowców dla przemysłu mydlarskiego, stearynowego, margarynowego i przemysłu tłuszczów jadalnych.

Wobec usilnych starań Rządu o zrównoważenie bilansu handlowego nie ustają badania nad możliwościami dalszego ograniczenia przywozu tłuszczów i zastąpienia ich surowcami krajowymi. Bliższa analiza wykazuje jednak, że niełatwo jest cel ten osiągnąć, gdyż między zapotrzebowaniem przemysłów przetwórczych a możliwościami produkcji krajowej istnieje zasadnicza sprzeczność. Przemysł potrzebuje tłuszczów stałych i półstałych w temperaturze pokojowej, a tymczasem poważnie zwiększyć możemy tylko produkcję olejów ciekłych, nie nadających się do przeróbki technicznej na wielką skalę.

W kraju produkujemy masło, smalec, łój, pewne ilości tłuszczów kostnych i zwierzęcych oraz duże ilości oleju rzepakowego i lnianego.

Masło i smalec eksportujemy lub zużywamy dla celów jadalnych. Łoje, tłuszcze kostne i zwierzęce od dawna przerabia się na mydła lub stearynę i oleinę. Możliwości zwiększania produkcji tych tłuszczów są dość ograniczone.

Olej rzepakowy z krajowego rzepaku rafinuje się na szlachetny olej jadalny, dorównywujący jakością najlepszym oliwom zagranicznym. Ze względu na swój specyficzny skład chemiczny olej rzepakowy nie nadaje się do produkcji mydła. Produkuje się go rocznie 10—12 000 ton z czego ca 4 000 przerabia się na margarynę.

Olej lniany z siemienia lnianego przerabia się na najlepsze pokosty i wysokogatunkowe mydła maziste. Produkcja jego wzrasta z roku na rok, gdyż uprawę lnu popiera Państwo, aby w ten sposób pomóc rolnictwu i w miarę możności odciążyć bilans handlowy od przywozu włókien tekstylnych. Rynek krajowy do niedawna z trudnościami wchłaniał tak znaczne ilości oleju lnianego. Jeszcze w roku 1936 wyeksportowaliśmy 3 200 ton nasion lnianych, zamiast przerobić je w krajowych olejarniach. Odpowiada to w przybliżeniu wywozowi 1 000 ton oleju lnianego za cenę ok. 72 gr/kg, podczas gdy krajowa cena wynosi 1,50 zł. Eksport za taką cenę przy równoczesnym imporcie drogich tłuszczów z zagranicy jest oczywiście niepożądany, wobec czego Władze dokładają wszelkich starań, aby zwiększyć krajowe zużycie oleju lnianego.

W pierwszym rzędzie zwrócono przy tym uwagę na przemysł mydlarski.

Olej lniany zasadniczo nie nadaje się do produkcji mydeł jędrnych, gdyż wywołuje plamy na mydle i jełczenie, wskutek czego mydlarze stronią od tego surowca. Ostatecznie można jednak bez specjalnej szkody dla wyglądu świeżego mydła użyć ok. 10% oleju lnianego do jego produkcji. Z faktu tego skorzystały Władze i nałożyły przed kilku laty na przemysł mydlarski obowiązek przerobu 15 kg krajowego oleju lnianego na każde 100 kg tłuszczu zagranicznego, pod groźbą odbioru kontyngentu tłuszczowego. Temu zarządzeniu przemysł mydlarski musiał się poddać i odtąd kupować niekorzystny dla swoich

produktów olej lniany za cenę 2 razy wyższą od ceny tłuszczów zagranicznych.

Powyższe zarządzenie podyktowane zostało troską o utrzymanie opłacalności lnu, zależnej także od zbytu i cen siemienia lnianego. Cała ta sprawa staje się wogóle zrozumiałą dopiero na tle współczesnych metod międzynarodowej polityki gospodarczej oraz europejskiej psychozy wojennej, które doprowadziły do tego, iż obecnie dewizy są tak samo ważną bronią narodów jak armaty.

Jak widać, możnaby zasób krajowych surowców tłuszczowych zwiększyć szybko i na dużą skalę tylko przez powiększenie zasiewów lnu i rzepaku. Niestety olej rzepakowy nie nadaje się do produkcji mydła, a olej lniany tylko z dużymi zastrzeżeniami. W takiej sytuacji trudno dalej ograniczać mechanicznymi zakazami przywóz tłuszczów dla przemysłu mydlarskiego, szczególnie, że roczne zużycie mydła w Polsce wynosi tylko 2 kg na głowę, podczas gdy w Niemczech 8 kg, a w Holandii nawet 11 kg.

Przydział kontyngentów przywozowych na tłuszcze dla przemysłu margarynowego i rafineryjnego, produkujących stałe tłuszcze jadalne w typie znanej „Palminy" jest nieznaczny, ponieważ rozwój tych przemysłów od dawna budził niechęć sfer rolniczych, obawiających się silnej konkurencji tanich tłuszczów roślinnych dla masła. Pod naporem żądań rolnictwa oraz w chęci ograniczenia przywozu tłuszczów zdecydowały się Władze na nałożenie podatku „prohibicyjnego" w wysokości 57 gr na każdy kg margaryny lub tłuszczu jadalnego z zagranicznego surowca, wskutek czego podcięto odrazu zdolność konkurencyjną tych produktów w stosunku do masła i smalcu. Oczywiście pociągnęło to za sobą zamknięcie wielu warsztatów pracy i zmarnowanie wielomilionowych inwestycji. Ucierpiała na tym również biedniejsza ludność miejska, która chętnie spożywała margarynę i tanie tłuszcze roślinne. Jest przecież jasne, że robotnik nie mógł kupować tyle drogiego masła, co taniej margaryny i musiał ograniczyć swe spożycie tłuszczów. W zamian za to zdołano ograniczyć import tłuszczu kokosowego dla celów jadalnych z kilkunastutysięcy ton na 1 200 t oraz zapewniono rolnictwu lepsze ceny za masło. Ogólnie można stwierdzić, że wysiłki Państwa celem zmniejszenia przywozu tłuszczów i zwiększenia rodzimej produkcji surowców tłuszczowych wydały owoce, jednakże kosztem obciążenia przemysłu mydlarskiego i prawie, że zniszczenia przemysłu margarynowego i rafineryjnego.

Dopiero od 2 lat sytuacja ta zaczyna się zmieniać na lepsze wskutek uruchomienia kilku krajowych utwardzalni tłuszczów.

Utwardzaniem nazywamy proces katalitycznego uwodorniania wiązań etylenowych w tłuszczach celem podwyższenia ich punktu topnienia. Równoległe z właściwą redukcją zachodzą jednak również reakcje izomeryzacji glicerydów i dopiero wskutek łącznego działania obydwu procesów otrzymuje się t ł u s z c z e u t w a r d z o n e o ściśle oznaczonych własnościach technicznych. W języku technicznym oznacza to, iż można za pomocą uwodornienia zamienić ciekłe oleje na tłuszcze o punkcie topnienia nawet powyżej 50° C — czyli „utwardzić" oleje. Stopień tego utwardzenia można regulować w szerokim zakresie najczęściej jednak produkuje się tłuszcze o punkcie topnienia 30—40° C.

Okazało się, że utwardzony olej rzepakowy jest idealnym stałym tłuszczem jadalnym, nadającym się również do produkcji margaryny. Z chwilą więc podjęcia produkcji tego tłuszczu w kraju oraz zwolnienia od podatku specjalnego margaryny wytworzonej z krajowych surowców odzyskał podstawy bytu przemysł margarynowy. Odradzanie się tego przemysłu odbywa się w takich warunkach, że korzyść odnoszą wszyscy zainteresowani. Państwo mogło zredukować przydział tłuszczów zagranicznych dla przemysłu margarynowego do 1 200 ton. Rolnicy znajdują lepszy zbyt na rzepakowe nasiona. Konsumenci mogą korzystać z taniego, dobrego tłuszczu. Przemysłowcy odmrażają swe kapitały. Wobec tylu korzyści winien więc tak dotychczas postponowany przemysł margarynowy stać się na odmianę obiektem uważnej opieki ze strony Państwa i Rolnictwa. Mimo to trudno przypuścić, aby przemysł ten zdołał wrócić do swego pierwotnego kwitnącego stanu, gdyż rafinowany utwardzony tłuszcz rzepakowy jest znacznie droższy od zagranicznego tłuszczu kokosowego. Różnica cen między margaryną a masłem i smalcem nie może być więc bardzo znaczna, wystarcza jednak, aby zapewnić pracę przynajmniej części krajowych fabryk margaryny. Oczywiście w uprzywilejowanej sytuacji znajdują się te zakłady, które dysponują całym cyklem produkcji od oleju rzepakowego poprzez utwardzenie i rafinację aż do margaryny.

Utwardzanie oleju lnianego ma jeszcze większe znaczenie dla naszej gospodarki tłuszczowej, gdyż umożliwia masowe zużycie tego krajowego surowca w przemyśle mydlarskim. Olej lniany w postaci utwardzonej prawie nie powoduje powstawania plam na mydle i jełczenia, wobec czego można go użyć nawet do 25% w osnowie tłuszczowej mydła. Oznacza to teoretycznie możliwość wchłonięcia przez przemysł mydlarski do 8 000 ton oleju lnianego rocznie, a więc podwójnej ilości niż obecnie (4—4,5 tysiąca ton). W wyniku tych możliwości w ubiegłym roku Rząd nałożył

na przemysł mydlarski obowiązek zakupu 15 kg tłuszczu lnianego utwardzonego na każde 100 kg zużytego tłuszczu zagranicznego. W ten sposób obciążono mydlarnie, a na dalszą metę ogół konsumentów mydła, kosztami utrzymania rentowności krajowych utwardzalń. Wzamian za to znaleziono jednak ujście dla krajowej produkcji oleju lnianego. Wystarczy zaś wspomnieć, że odpowiednio zrafinowany utwardzony olej lniany można w razie koniecznej potrzeby zużyć także do celów jadalnych — aby zrozumieć, że wzmożenie produkcji tego oleju ma znaczenie nie tylko dla odciążenia naszego bilansu handlowego, ale również jako rozszerzenie naszej bazy żywnościowej w czasie wojny.

Utwardzalnictwo ma więc do spełnienia ważne zadanie w naszych staraniach o wzmożenie produkcji krajowych olejów, specjalnie zaś oleju lnianego. Należy jednak stwierdzić, że warunkiem dalszego zwiększenia zużycia krajowego utwardzonego oleju lnianego jest usunięcie palącej bolączki, jaką stanowi nadmierny import zagranicznych tłuszczów utwardzonych, względnie tranów.

Każdy fachowiec mydlarski wie, że użycie ponad 25% tłuszczu utwardzonego w osnowie mydeł jędrnych osłabia siłę pienienia mydła i powoduje jego kruszenie się. Ale nawet przy użyciu mniejszych ilości tłuszczów utwardzonych trzeba ich ujemny wpływ skompensować zwiększonym dodatkiem półstałych tłuszczów zwierzęcych.

Tymczasem mydlarstwo odczuwa obecnie dotkliwy brak takich tłuszczów, podczas gdy tłuszczów utwardzonych mamy nadmiar na rynku krajowym, gdyż mimo przymusu przerobu ok. 4 000 ton utwardzonego oleju lnianego nie zmniejszono kontyngentów przywozowych utwardzonych tłuszczów, względnie tranów (utwardzanych potem w kraju).

Trzeba więc stwierdzić, że warunkiem zwiększenia konsumcji krajowego oleju lnianego utwardzonego bez pogorszenia jakości mydła jest zmniejszenie przywozu tłuszczów utwardzonych i zwiększenie przywozu półstałych tłuszczów zwierzęcych.

Polskie mydła do prania są bardzo dobre, gdyż zawierają ponad 60% kwasów tłuszczowych. Jeśliby Władze chciały pójść po linii najmniejszego oporu w swych staraniach o zmniejszenie przywozu tłuszczów, to dawno już mogły zaoszczędzić dewizy na sprowadzenie ok. 5 000 ton tłuszczów, gdyby wprowadziły przymus produkcji mydeł jędrnych tylko ze zawartością 50% kwasów, a wypełnionych szkłem wodnym lub mączką kartoflaną. Skoro jednak w tym kierunku nie poczyniono żadnych kroków, to widocznie zależy Władzom na utrzymaniu dobrego gatunku naszych mydeł. A w takim razie należy się spodziewać szybkiego załatwienia sprawy importu tłuszczów utwardzonych i zwierzęcych, gdyż niema żadnej racji, aby psuć gatunek mydła faktycznym przymusem nadmiernego przerobu tłuszczów utwardzonych.

Władze nasze szybko zorientowały się w korzyściach, wynikających dla naszej gospodarki tłuszczowej z budowy utwardzalni w kraju i przychylnie ustosunkowały się do tego nowego przemysłu. Inicjatywa budowy wyszła jednak od kapitału prywatnego i kapitał ten własnymi siłami przeprowadzi potrzebne inwestycje. Warto to specjalnie podkreślić w czasach, gdy tylu przemysłowców ciągle ogląda się i czeka na pomoc Państwa.

Obecnie w Polsce pracują 3 utwardzalnie. Pierwszą wybudowała Fabryka Chemiczna Eryk A. Kołłontay w Katowicach, drugą firma „Union", S. A. w Gdyni, a w ubiegłym roku ruszyła także duża utwardzalnia Zjednoczonych Zakładów Materiałów Wybuchowych w Łaziskach Górnych. Łączna zdolność produkcyjna tych utwardzalni wynosi ok. 20 000 ton.

Utwardzanie w światowej gospodarce tłuszczowej.

Utwardzanie reguluje na rynku międzynarodowym stosunek cen tłuszczów stałych i ciekłych olejów.

Z początkiem XX w. rozpoczął się szybki rozwój przemysłu margarynowego i mydlarskiego, wskutek czego wzrastało zapotrzebowanie na tłuszcze stałe a wraz z tym ich ceny. Równocześnie zniżkowały ceny olejów ciekłych, które nie mogły znaleźć dostatecznego zastosowania przy produkcji margaryny i mydła. Z końcem pierwszego dziesięciolecia naszego wieku zarysowała się nawet możliwość powstania takiej paradoksalnej sytuacji, iż mimo nadmiaru substancji tłuszczowych na rynkach międzynarodowych rozwój przemysłu margarynowego, a po części i mydlarskiego ulegnie zahamowaniu wskutek technicznej niemożności wykorzystania roślinnych i morskich olejów ciekłych.

Sytuację wyjaśniło dopiero techniczne wykorzystanie odkrycia Normanna, iż można za pomocą katalitycznego uwodornienia w fazie ciekłej przetworzyć ciekłe oleje na stałe tłuszcze. Pierwsze patenty otrzymał Normann w 1901 r. a w 1906 r. uruchomiono pierwszą utwardzalnię w Warrington w Anglii (firma Grosfield i Sons), poczem szybko już powstawały fabryki i w innych krajach. Jednocześnie nastąpiła specjalnie w Ameryce prawdziwa inflacja rozmaitych patentów, gdyż fachowcy szybko się zorientowali, iż dla utwardzania zapowiada się świetna koniuktura. Po wygaśnięciu patentów Nor-

manna okazało się jednak, że były to efemerydy, gdyż obecnie pracuje się prawie wyłącznie według pomysłów tego pierwszego pioniera utwardzania.

Szybko się rozpowszechniająca umiejętność utwardzania sprowadziła z powrotem do stanu kwitnącego zamierający przemysł produkcji tranów i olejów rybnych oraz stworzyła solidną podstawę dla masowej produkcji oleju kotonowego z nasion bawełnianych.

Połowy zwierząt morskich i związana z tym produkcja tranu były już od wieków intratnym zajęciem dla rybactwa krajów północnych, gdyż gdyż wszelkie gatunki tranów znajdowały łatwy zbyt jako cenne oleje oświetleniowe.

Dopiero triumfalne wejście na rynki światowe lepszych i tańszych produktów naftowych podcięło produkcję tranów, które nie mogły sprostać takiej konkurencji. Zastosowanie zaś tranów i olejów rybnych do innych celów technicznych uniemożliwiał odrażający zapach, występujący uporczywie również w przetworach tranu. Np. mydło ze zawartością tranu pachnie nieprzyjemnie, a w wypranych tkaninach występuje przenikliwy zapach „rybi“. Również do celów jadalnych oleje te się nie nadają, chociaż specjalne gatunki zastosowano w lecznictwie jako pożywki witaminowe, a trany zupełnie świeże, wtedy prawie bezwonne, chętnie spożywane są przez Eskimosów.

Oczywiście już od dawna starano się zbadać, czemu przypisać ten przykry zapach tranu. Szczegółowe i bardzo żmudne badania wskazywały, że źródłem jego jest obecność wysoko nienasyconych kwasów tłuszczowych w olejach morskich, szczególnie zaś kwasu klupadonowego. Od stwierdzenia tego był już tylko krok jeden do podjęcia poszukiwań, jak usunąć czy związać te kwasy i w ten sposób uzyskać produkty bezwonne. Badania te podjął również Normann i już pierwsze jego próby wykazały, że należycie utwardzone trany są jednocześnie zupełnie wolne od zapachu rybiego i że zapach ten w żadnym wypadku nie wraca w produktach pochodnych tranu.

To wtórne odkrycie Normanna wywołało z czasem prawdziwy przewrót w światowej gospodarce tłuszczowej. Okazało się przecież, że z pogardzanych, odrażająco pachnących olejów morskich można przez rafinację i utwardzanie otrzymać śnieżnobiałe tłuszcze, idealnie nadające się do produkcji margaryny. Stąd od chwili zastosowania utwardzania na wielką skalę techniczną rozpoczyna się wprost rabunkowe polowanie na wieloryby, które doprowadziło prawie do wytrzebienia ich w morzach północnych. Obecnie połowy na wielką skalę odbywają się tylko w okolicach bieguna południowego, przy czym sposób połowów uregulowany jest umowami międzynarodowymi w ten sposób, aby zapobiec zniszczeniu stanu wielorybów. Ogólna roczna produkcja tranów wynosi ok. 600 000 ton. Pozatem produkuje się znaczne ilości oleju z ryb morskich, w czym celuje specjalnie Japonia, która corocznie eksportuje ogromne ilości utwardzonego tranu sardynkowego na rynki światowe.

Zdobywanie olejów morskich drogą połowów jest ryzykowne i wymaga wielkiego nakładu kapitałów dla budowy okrętów oraz umiejętności i wiedzy ludzkiej — jest jednak popłatniejsze od produkcji tłuszczów lądowych. Aby uzyskać tłuszcze zwierzęce, trzeba włożyć ogrom pracy (i paszy) w hodowlę bydła. Produkcja tłuszczów roślinnych wymaga obsiewów wielkich powierzchni ziemi, pielęgnowania tych zasiewów i przeprowadzenia zbiorów. Wielorybów czy sardynek nie potrzeba hodować ani zasiewać, wystarczy je łapać wśród bezpańskich przestworzy morskich.

Od odkrycia Normanna upłynęło już wiele lat i w międzyczasie wypracowano również inne metody odwonienia tranu. Szczególnie rozpowszechniło się odwonienie przez polimeryzację wysokotemperaturową, dzięki czemu otrzymuje się oleje o mało tylko zmienionym punkcie krzepnienia. Tanie te oleje stosuje się do wyrobu mydeł mazistych oraz jako domieszkę przy produkcji mydeł jędrnych, którym nadają większą plastyczność i bardziej żywy wygląd. Niestety odwonienie przez polimeryzację nie jest całkiem pewne, gdyż od czasu do czasu zdarzają się wypadki powrotu przykrego, rybiego zapachu w oleju lub w tkaninach wypranych mydłem z takiego oleju.

Bardzo znaczny wpływ wywarło utwardzanie również na rozwój produkcji oleju kotonowego z nasion bawełnianych. Bawełnę zna ludzkość od 2600 lat, olej z nasion bawełnianych zaczęto jednak na skalę techniczną wydobywać dopiero z końcem XIX. w. w Ameryce, gdy nauczono się nasiona te odwłókniać i łuskać. Obecnie Stany Zjednoczone A. P. produkują rocznie ok. 6 000 000 ton nasion, z których możnaby otrzymać ok. 900 000 ton oleju. Olej ten przerabia się w rozmaity sposób. Rafinuje się go na pierwszorzędny olej jadalny, przerabia na mydło i inne produkty techniczne. Przeważną część jednak przerabia się przez ostrożne, częściowe utwardzanie na półstały tłuszcz jadalny, łudząco podobny do smalcu. Tego sztucznego smalcu spożywają Amerykanie ogromne ilości, a i Europejczykom smak jego nie jest obcy, gdyż spożywali go w czasie Wielkiej Wojny jako najlepszy smalec amerykański. I obecnie trzeba się przy imporcie smalcu z Ameryki bardzo pilnować, aby przy okazji nie odebrać porcji tego sztucznego produktu.

Pozatem utwardza się znaczne ilości oleju kotonowego na normalne „twarde“ tłuszcze dla przemysłu margarynowego.

Analogicznie jak oleje morskie i olej kotonowy utwardza się również znaczne ilości oleju arachidowego i oleju sojowego. Utwardzanie oleju rzepakowego, lnianego, rycynowego ma na ogół tylko znaczenie lokalne.

Na tle powyższych uwag staje się zrozumiałe, iż dzięki możliwości utwardzania nie może się już utworzyć na rynku światowym różnica cen tłuszczów stałych i olejów. Jeśli różnica ta przekroczy przeciętny koszt jako tako zyskowego utwardzania, to utwardzalnie zaczynają pracować pełną parą i szybko doprowadzają znowu do wyrównania cen.

Porównanie tłuszczów utwardzonych i zwierzęcych.

Rozważania teoretyczne i doświadczenia praktyczne stwierdzają, że tłuszcze sztucznie utwardzone odróżniają się własnościami fizycznymi i budową chemiczną od naturalnych tłuszczów zwierzęcych.

Skład tłuszczów zwierzęcych.

Tłuszcz wieprzowy:

ok. 30% palmitynianiu glicerynowego
„ 8% stearynianu „
„ 60% oleinianu „

Łój bydlęcy:

ok. 50% palmitynianu i stearynianu
„ 40% oleinianu
trochę linolanów.

W tłuszczach tych kwasy tłuszczowe związane są z gliceryną w postaci estrów mieszanych, jak np. palmitynostearooleinianów, dwu-oleopalmitynianów itd., podczas gdy glicerydów prostych jak trójstearynianów, trójpalmitynianów jest mało. Istotną tę różnicę budowy obydwu typów glicerydów wyjaśniają poniższe schematy:

	$-H_2O$	kwas stearynowy
glicenyna	$-H_2O$	kwas stearynowy
	$-H_2O$	kwas stearynowy

trójstearynian glicerynowy
(gliceryd prosty)

	$-H_2O$	kwas stearynowy
gliceryna	$-H_2O$	kwas palmitynowy
	$-H_2O$	kwas oleinowy

stearopalmitynooleinian glicerynowy
(gliceryd mieszany).

Skład olejów roślinnych.

Olej kotonowy: ok. 20% palmitynianu, reszta oleiniany i linolany.

Olej arachidowy: ok. 17% palmitynianu, 50—80% oleinianu, 7—26% linolanu.

Olej lniany: 5—10% palmitynianów i stearynianów, reszta linolany i linolenany.

Olej rzepakowy: glicerydy kwasów erukowego i rapinowego.

Skład olejów morskich.

Trany wielorybie: 17% glicerydów stałych kwasów tłuszczowych w tym 2/3 kwasu palmitynowego, 83% glicerydów kwasów tłuszczowych o łańcuchach węglowych C_{14}—C_{22}. Z tego ok. 30% glicerydu kwasu olejowego, 10—17% kwasu hexadecenowego. Pozatem glicerydy kwasu jekorinowego, gadoleinowego oraz wysokonienasyconego kwasu klupadonowego i inne.

Oleje rybne: skład podobny do tranów, z większą jeszcze zawartością kwasu klupadonowego.

Budowa najważniejszych kwasów tłuszczowych.

Rodzaj	Wzór	Typ	Struktura
kwas stearynowy	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3 . (CH_2)_{16} . COOH$
kwas olejowy	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_nH_{2n-2}O_2$	$CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH — (CH_2)_7 . COOH$
kwas linolowy	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_nH_{2n-4}O_2$	$CH_3 . (CH_2)_4 . CH : CH . CH_2 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH$
kwas linolenowy	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_nH_{2n-6}O_2$	$CH_3 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH : CH . . (CH_2)_7 . COOH$
kwas palmitynowy	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3 . (CH_2)_{14} . COOH$
kwas klupadonowy	$C_{22}H_{34}O_2$	$C_nH_{2n-8}O_2$	
kwas gadoleinowy	$C_{20}H_{38}O_2$	$C_nH_{2n-2}O_2$	
kwas jekorinowy	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_nH_{2n-6}O_2$	

Z powyższych danych wynika:

1. Tłuszcze zwierzęce charakteryzują się mieszaną budową glicerydów oraz stosunkowo dużą zawartością kwasu palmitynowego.

2. Oleje roślinne charakteryzują się prostą budową glicerydów, małą zawartością kwasu palmitynowego i dużą ilością kwasów nienasyconych o 18 węglach w łańcuchu.

3. Oleje morskie charakteryzują się prostą budową glicerydów i małą zawartością kwasu palmitynowego. Pozatem odróżniają się od olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych zawartością kwasu klupadonowego oraz kwasów o łańcuchach węglowych poniżej i powyżej 16 i 18 węgli.

Z tego zestawienia wynika, że tłuszcze utwardzone muszą się składać z glicerydów o budowie prostej, gdyż uwodornienie nie może zmienić typu budowy glicerydów wyjściowych. Z trójoleinianu może powstać tylko trójstearynian, a nie gliceryd mieszany. Jest to bardzo wyraźna cecha zawsze odróżniająca utwardzone tłuszcze roślinne i morskie od naturalnych tłuszczów zwierzęcych. Mało jest także w tłuszczach utwardzonych kwasu palmitynowego, gdyż oleje wyjściowe zawierają kwasy nienasycone o 80 węglach, które przez uwodornienie przechodzą w kwas stearynowy, a nie palmitynowy. Prawdopodobnie właśnie stosunkowo duża zawartość palmitynianów jest przyczyną, iż z oleju kotonowego i arachidowego otrzymać można przez uwodornienie częściowe produkty o charakterze „smalcowym", wyglądem zbliżone do tego cennego tłuszczu naturalnego i chętnie spożywane jako jego namiastka. Morskie tłuszcze utwardzone odróżniają się pozatem jeszcze zawartością produktów uwodornienia kwasów nienasyconych o ilości węgli w łańcuchu różnej od 16 i 18.

Dalszą cechą tłuszczów utwardzonych jest duża zawartość glicerydów tzw. „kwasów izoolejowych". Pojęciem tym określamy mieszaninę izomerów kwasu olejowego, wytwarzającą się przy utwardzaniu. Nie jest to pojęcie chemicznie jednoznaczne, przyjęto je jednak w technice utwardzania. Na mieszaninę tę składają się izomery kwasu olejowego o odmiennym umieszczeniu wiązania podwójnego (kwasy octadecenowe) oraz stereoizomery tych kwasów i kwasu olejowego (kwas elaidynowy). Punkt topnienia tej mieszaniny leży między 40 i 50° C, podczas gdy kwas olejowy krzepnie dopiero przy 4° C.

Izomery te powstają po części wskutek izomeryzacji kwasu olejowego w wysokiej temperaturze utwardzania, po części zaś wskutek selektywnego uwodornienia wyżej nienasyconych kwasów o 18 węglach. Np. wysycenie jednego tylko z obydwu wiązań etylenowych kwasu linolowego powoduje powstanie albo kwasu olejowego albo kwasu octadecenowego 6,7. Analogicznie z kwasu linolenowego mogą powstać: 1. kwas olejowy, 2. kwas octadecenowy 6,7, 3. kwas octadecenowy 3,4.

Łatwą przyswajalność tłuszczów zwierzęcych przez organizm ludzki oraz cenne ich własności przy produkcji margaryny przypisuje się mieszanej budowie ich glicerydów oraz korzystemu stosunkowi stałych i ciekłych składników, warunkującemu znaczną homogeniczność całej masy tłuszczu.

Techniczne własności tłuszczów utwardzonych zależą znowu od zawartości kwasów „izoolejowych". Np. podwyżkę punktu topnienia olejów lekko tylko utwardzonych (do konsystencji smalcowej) wywołuje przede wszyskim powstanie nienasyconych, ale wysoko topliwych kwasów izoolejowych, którym wtedy mogą jeszcze towarzyszyć kwasy silnie nienasycone. Analogicznie trany lekko tylko utwardzone wyraźnie jeszcze czuć „tranem", gdyż obok wysoko topliwych kwasów izoolejowych mogą się jeszcze znajdować niewysycone cząstki kwasu klupadonowego. Trzeba utwardzenie doprowadzić przynajmniej do punktu topnienia 28—35° C., aby z całą pewnością tran zdesodoryzować.

Nazbyt wysokie utwardzenie aż do całkowitego wysycenia kwasów izoolejowych jest również niekorzystne, gdyż wzbogaca tłuszcz nadmiernie w kwas stearynowy, powodując kruszenie się mydła.

Duża zawartość kwasów izoolejowych jest bardzo pożądana przy produkcji margaryny, o ile tylko posunięto utwardzenie aż do całkowitego wysycenia frakcyj wysoko nienasyconych. Tłuszcz taki jest bardziej homogeniczny i lepiej wiąże wodę, aniżeli produkt o identycznym punkcie topnienia, uboższy w kwasy izoolejowe, ale zato bogatszy w kwas stearynowy (punkt topnienia wyższy od kwasów izoolejowych) i nisko topliwe, ciekłe kwasy nienasycone. Wpływ kwasów izoolejowych na jakość mydeł z tłuszczów utwardzonych nie jest jeszcze ściśle zbadany. Naogół jednak mydła z tych tłuszczów gorzej pienią, niż z tłuszczów zwierzęcych.

Reasumując można stwierdzić:

Przez uwodornienie katalityczne olejów roślinnych i morskich można otrzymać produkty o identycznych punktach topnienia, jak tłuszczów zwierzęcych. Takie „sztucznie" utwardzone tłuszcze mają szereg technicznie wartościowych zalet i często nadają się zupełnie dobrze do zastąpienia tłuszczów zwierzęcych. Budową chemiczną i własnościami fizycznymi wyraźnie się od tych tłuszczów różnią.

Technika utwardzania.

Utwardzać można oleje w sposób periodyczny lub ciągły. Metody ciągłe dopiero od kilku lat znalazły szersze zastosowanie.

A. Utwardzanie periodyczne. Utwardzanie periodyczne przeprowadza się w obecności katalizatora niklowego pod ciśnieniem w żelaznych autoklawach w temperaturze 180—230°, po czym utwardzony tłuszcz oddziela się od katalizatora i w razie potrzeby poddaje wtórnej rafinacji. W ogólnym zarysie można wyróżnić następujące czynności przy produkcji:

1. oczyszczanie oleju,
2. przeróbka odpadków z oczyszczania,
3. przygotowanie katalizatora,
4. utwardzanie,
5. wykończenie tłuszczu,
6. produkcja wodoru.

Oczyszczanie oleju. Olej przeznaczony do utwardzania, musi być 1. jasny, 2. wolny od kwasów tłuszczowych, 3. wolny od mydła i zanieczyszczeń, 4. bezwodny. Jasna barwa jest warunkiem otrzymania standartowego, śnieżnobiałego tłuszczu. Obecność wolnych kwasów może spowodować szybką korozję aparatury. Zanieczyszczenia zatruwają katalizator i powodują ciemnienie tłuszczu przy utwardzaniu. Obecność wody może wywołać wzrost kwasowości oleju wskutek lekkiego rozszczepienia (wysoka temperatura i nadciśnienie), co jest niekorzystne.

Trzeba więc surowe oleje oczyszczać i to zazwyczaj za pomocą pełnej rafinacji. Zależnie jednak od gatunku oleju i doświadczenia rafinatora wprowadza się pewne modyfikacje, co stanowi zazwyczaj tajemnicę fabrykacyjną. Jest to sprawa ważna, gdyż oczyszczanie oleju jest jedną z głównych pozycji kosztów utwardzania. Naogół stosuje się kombinacje następujących sposobów:

Odśluzowanie ma na celu usunięcie śluzów i zanieczyszczeń mechanicznych. Osiąga się to przez hydratację oleju i następne odwirowanie na centryfugach lub odfiltrowanie przy zastosowaniu płócien z odpowiednich materiałów.

Oczyszczanie kwasem siarkowym daje często bardzo dobre efekty, wymaga jednak specjalnej aparatury i doświadczenia.

Zmydlenie ługiem sodowym ma na celu związanie wolnych kwasów tłuszczowych i usunięcie ich w postaci mydła porafinacyjnego (Soapstok). Jednocześnie pod wpływem ługu ulegają koagulacji i adsorpcji na powierzchni mydła także i inne zanieczyszczenia.

Bielenie. Olej (zazwyczaj odkwaszony) wysusza się pod próżnią i bieli za pomocą tzw. ziem bielących, przy czym ulegają także adsorpcji resztki mydła zawieszonego w oleju. Wybielony olej odfiltrowuje się w prasach filtracyjnych.

2. Przeróbka odpadków. Przy rafinacji otrzymuje się następujące odpadki:

1. mydło porafinacyjne,
2. wody z przemywania olejów,
3. zużyte ziemie bielące.

We wszystkich tych odpadkach znajduje się jeszcze tłuszcz, którego wydobycie jest konieczne ze względów ogólno-gospodarczych (strata cennego surowca) oraz ze względu na rentowność zakładu.

Mydło porafinacyjne zawiera jeszcze znaczne ilości zemulgowanego tłuszczu. Zależnie od surowca i zastosowanej metody odkwaszania jest tego tłuszczu 20—50%, licząc na ogólną zawartość substancji tłuszczowej w mydle. Normalnie rozkłada się mydło kwasem siarkowym, wskutek czego otrzymuje się ciemne kwasy porafinacyjne z zawartością 50—80% wolnych kwasów. Taki produkt oczywiście nie nadaje się już do utwardzania i sprzedawany jest jako odpadek za znacznie niższą cenę.

Wyobraźmy sobie, że utwardzamy 200 ton tranu o kwasowości 3%. Wtedy do kwasów porafinacyjnych przechodzi oprócz tych 3% jeszcze 0,75—3% tłuszczu neutralnego, czyli 1 500—6 000 kg. Za kwasy porafinacyjne tranu uzyskuje się ok. 50 gr/kg, podczas gdy za tran utwardzony 1 zł. Jak widać, naraża to fabrykę na duże straty, gdyż utwardzenie owych 1 500—6 000 kg tłuszczu (gdyby było można je wydobyć) wraz z główną masą surowca kosztowałoby nie wiele wiecej, niż zużyty wodór.

W sposób wzorowy rozwiązała tę trudność jedna z polskich utwardzalń, decydując się na zakup hypercentryfugi dla oddzielenia zemulgowanego tłuszczu od mydła. Dzięki temu uzyskuje obecnie kwasy porafinacyjne z zawartością zaledwie 15% tłuszczu neutralnego, które może sprzedawać jako namiastkę oleiny za 70 gr/kg.

Wody z przemywania olejów. Odkwaszony tłusz zawiera jeszcze znaczne ilości mydła, które wymywa się natryskami ciepłej wody. Z wody tej wydobywa się porwany tłuszcz za pomocą odwirowania lub odstania w osadnikach. Celem rozłożenia mydła zadaje się wody kwasem siarkowym.

Zużyte ziemie bielące. Ziemie te zawierają 20—50% tłuszczu, który najłatwiej daje się odzyskać przez ekstrakcję benzynową. W braku urządzenia do ekstrakcji wydobywa się większość tłuszczu przez poddanie ziemi działaniu wysokiej temperatury w autoklawach.

Przygotowanie katalizatora. Najlepszym technicznym katalizatorem jest meta-

liczny nikiel, zredukowany w wysokiej temperaturze wodorem. Stosuje się w praktyce 2 typy tego katalizatora:

1. osadzony na ziemi okrzemkowej,
2. zawieszony wprost w oleju.

Katalizator „okrzemkowy" otrzymuje się przez wytrącenie tlenku niklu na ziemi okrzemkowej po czym się redukuje całą masę wodorem w specjalnych piecach w wysokiej temperaturze. Katalizator taki jest bardzo aktywny, wymaga jednak żmudnego i nieprzyjemnego przygotowania w specjalnej aparaturze.

Katalizator zawieszony wprost w oleju otrzymuje się przez termiczny rozkład w atmosferze wodoru mrówczanu niklu zmieszanego z olejem. W wyniku tego rozkładu powstaje metaliczny nikiel i znaczne ilości CO_2, CO i H_2. Całą tę operację wykonuje się zazwyczaj w małym autoklawie. Mieszaninę oleju i mrówczanu zagrzewa się przy ustawicznym mieszaniu i przepuszcza w ciągu kilku godzin wodór. W autoklawie trzeba pracować dlatego, że w chwili rozkładu mrówczanu niklu powstają tak znaczne ilości gazów, że aparatura znaleźć się może pod dużym nawet ciśnieniem.

Katalizator „mrówczanowy" jest droższy, a przy tym mniej aktywny od „okrzemkowego". Ze względu jednak na dużą wygodę otrzymywania tego katalizatora pracują mniejsze i średnie utwardzalnie prawie wyłącznie mrówczanem niklu. Wyższy koszt nie wpływa specjalnie na koszta produkcji, gdyż zużycie katalizatora wogóle jest małe. Katalizatory produkuje się z technicznych soli niklowych, gdyż mała domieszka metali obcych jak np. kobaltu działa nawet uaktywniająco. Silnymi truciznami dla katalizatora są: siarka, selen, fosfor. Osłabiająco działają: mydła alkalii i ziem alkalicznych, żelaza, ołowiu i rtęci.

4. Utwardzanie. Utwardzanie odbywa się w temperaturze 180—230°. Ekonomiczne osiągnięcie tak wysokich temperatu. bez lokalnego przegrzania oleju jest problemem technicznym, gdyż z góry trzeba wykluczyć ogrzewanie ogniowe. Ogrzewanie parą kotłową wymagałoby kotłowni pracującej pod ciśnieniem 30 atm. Wobec małej ilości potrzebnej pary wysoko ciśnieniowej budowa takiej kosztownej kotłowni nie miałaby sensu. Konstruktorowi zostają więc tylko następujące możliwości:

1. ogrzewanie przegrzaną wodą systemem Frederkinga,
2. ogrzewanie gorącym, cyrkulującym olejem,
3. ogrzewanie za pomocą kombinatu Bamaga (para wysokociśnieniowa przegrzana).

Naogół stosuje się w utwardzalniach tylko ogrzewanie olejowe i kombinowane. Przy ogrzewaniu olejowym cyrkuluje olej pod wpływem pompy między systemem rur ogrzewanych wolnym ogniem i wężownicą ogrzewającą w autoklawie, przenosząc duże ilości ciepła. O ile stosuje się specjalny olej wytrzymały na działanie wysokich temperatur, ogrzewanie takie pracuje całkiem nieźle.

Najlepiej i najtaniej pracuje parowo-wodny kombinat Bamaga, chroniony jednak jeszcze patentem.

Ważną częścią składową aparatury do utwardzania jest mieszadło w autoklawie. Intensywne mieszanie jest konieczne dla przeciwdziałania opadaniu katalizatora, dla zwiększenia powierzchni styku oleju z wodorem oraz dla lepszego odbioru ciepła od wężownicy grzejnej.

Olej zadaje się katalizatorem, ogrzewa do odpowiedniej temperatury i rozpoczyna przy ciąggłym ruchu mieszadła przepuszczanie wodoru pod ciśnieniem. Wobec znacznej egzotermiczności reakcji wiązania wodoru temperatura oleju szybko wzrasta i często przekracza wartości optymalne. Wodór przepędza się w nadmiarze, po czym oczyszcza się część niezużytą w specjalnej aparaturze i wprowadza z powrotem w obieg jako domieszkę do świeżego wodoru z gazomierza. Z aparatury do oczyszczania odbiera się od czasu do czasu olej o bardzo niemiłym i przenikliwym zapachu, niewątpliwie porwany przez wodór z utwardzonego oleju. Po osiągnięciu pożądanego punktu topnienia przerywa się dopływ wodoru i mieszanie i odfiltrowuje od katalizatora. Filtracja ta często sprawia dużo kłopotów wskutek zabijania się płócien lub przechodzenia katalizatora przez płótna, przy odpowiedniej wprawie i doświadczeniu można jednak tego uniknąć.

Dla zapoczątkowania pierwszego utwardzania dodaje się do oleju 0,1—0,2% katalizatora (czystego niklu). Do następnych utwardzań używa się odfiltrowanego, częściowo już zużytego katalizatora, uzupełniając tylko w miarę potrzeby dodatkiem świeżego. Jeśli katalizator jest dobry, a olej dobrze oczyszczony, to można utwardzać kilkanaście a nawet kilkadziesiąt razy, zanim trzeba przystąpić do całkowitej wymiany katalizatora. Zużyty katalizator odtłuszcza się przez ekstrakcję benzynową i sprzedaje do fabryk produkujących mrówczan niklu. Regeneracja we własnym zakresie nie opłaca się.

5. Wykończenie oleju. Odfiltrowany tłuszcz utwardzony stanowi zazwyczaj dla wyrobu mydła produkt gotowy. Dla celów jadalnych trzeba go jeszcze zrafinować celem usunięcia kwasowości wzrastającej przy utwardzaniu oraz dla uwolnienia od niemiłego zapachu charakterystycznego dla produktów utwardzonych. W tym celu odkwasza

się, bieli i desodoryzuje tłuszcz pod próżnią za pomocą przegrzanej pary wodnej w temperaturze ok. 160^0 w wyniku czego otrzymuje się produkt śnieżno biały, bezwonny, idealnie nadający się do produkcji margaryny.

6. Produkcja wodoru. Zależnie od stopnia nasycenia i gatunku oleju zużywa się różne ilości wodoru dla osiągnięcia produktu o pożądanym punkcie topnienia. Stopień nasycenia tłuszczu określamy za pomocą liczby jodowej, podającej ilość miligramów jodu, potrzebnych dla całkowitego wysycenia jednego gramu tłuszczu.

Zmniejszenie liczby jodowej o jednostkę wymaga teoretycznie ok. 0,1 m^3 wodoru na 100 kg oleju. Praktyczne zużycie jest większe wskutek nieuniknionych strat, wynikających z nieszczelności aparatury i reakcji ubocznych. Teoretyczne ilości wodoru dla całkowitego wysycenia niektórych olejów oraz ilości praktycznie potrzebne dla osiągnięcia punktu topnienia 40^0 C podaje poniższa tabela.

Rodzaj oleju	Całkowite wysycenie (100 kg oleju)	Wysycenie do p. top. 40^0 C (100 kg oleju)
Tran . . .	10—12 m^3	7—9 m^3
Lniany . .	17—18 m^3	15 m^3
Arachidowy	9—10 m^3	5—6 m^3
Kotonowy .	9—11 m^3	7—8 m^3

Wodór przeznaczony do utwardzania winien być jak najczystszy, gdyż wobec nawracania części niezużytej z powrotem w obieg pozostają wszystkie jego zanieczyszczenia w aparaturze, rozcieńczając świeży wodór i hamując utwardzanie. Jeśli zaś zawartość gazów obcych wzrośnie ponad 20%, to trzeba utwardzanie wogóle przerwać i zanieczyszczony wodór całkowicie usunąć. Grozi to zawsze komplikacjami, specjalnie zaś możliwością naciągnięcia powietrza do gorącego oleju lub wytworzenia mieszaniny wybuchowej. Dlatego utwardzalnie niechętnie stosują bardziej zanieczyszczony wodór kontaktowy i w miarę możliwości opierają swą produkcję o wodór elektrolityczny. Technika otrzymywania wodoru elektrolitycznego (i tlenu) za pomocą nowoczesnych elektrolizerów typu prasowego jest już tak dalece wydoskonalona, że otrzymuje się lata całe bez przerwy wodór i tlen o czystości ponad 99% bez specjalnych trudności technicznych i wypadków. Zasadniczym warunkiem oparcia produkcji o elektrolityczny wodór jest jednak tani prąd, gdyż na wytworzenie 1 m^3 wodoru (plus pół m^3 tlenu) zużywa się ok. 5 kWh. Pozatem koszt budowy całego agregatu elektrolitycznego jest stosunkowo znaczny.

B. Utwardzanie ciągłe. Pierwsze próby utwardzania ciągłego podjęli Erdmann i Bedford. Koncepcja ich polega na tym, aby przepuścić olej w przeciwprądzie do wodoru przez wieże wypełnione katalizatorem osadzonym na jakimś materiale stałym. Wyniki uzyskali niezłe. Metoda ta jednak nie przyjęła się wskutek trudności szybkiej i wolnej od strat regeneracji takiego katalizatora. Należy sobie uprzytomnić, iż przy utwardzaniu ciągłym olej może się tylko przez krótki czas stykać z katalizatorem, wobec czego trzeba stosować bardzo znaczne ilości katalizatora. Regenerację większych ilości katalizatora Erdmanna (nikiel osadzony na pumeksie) trudno było przeprowadzić w sposób szybki i wolny od strat, gdyż zajmował zbyt dużo miejsca i łatwo się proszkował przy regeneracji, a nawet przy utwardzaniu.

Zasadniczą tę trudność ominęli później w sposób bardzo elegancki Lush i Bolton, opracowawszy elektrochemiczną metodą produkcji katalizatora dostatecznie aktywnego, nie zużywającego się mechanicznie i łatwego do regenerowania.

Na spiralach z drutu niklowego, wytrawionym kwasem siarkowym, wytwarza się warstwę czarnego, silnie aktywnego niklu — powstałego przez wodorową redukcję tlenku niklu, utworzonego na powierzchni spiral przez anodową oksydację. Spirale te znajdują się w koszach umieszczonych w rurowych komorach reakcyjnych. Celem regeneracji katalizatora ekstrahuje się z takiej komory tłuszcz, wyjmuje kosze ze spiralami i wsadza je do glinianego naczynia, wypełnionego roztworem sody. Następnie otacza się każdy kosz płaszczem niklowym i poddaje przez 8 godzin działaniu prądu (kosze jako anoda), po czym dobrze wymywa się sodę i zanurza kosze aż do użytku w czystej wodzie. W ten sposób tworzy się na powierzchni niklu silnie przylegająca warstwa tlenku niklu o grubości 0,00003—0,0003 mm.

Tak przygotowane kosze umieszcza się w komorze reakcyjnej, ewakuuje ją, wypełnia wodorem pod wysokim ciśnieniem i ogrzewa do 300^0 C. (ogrzewanie olejowe), wskutek czego następuje reakcja i wytwarza się katalizator. Następnie schładza się do 180^0 C., zmniejsza ciśnienie wodoru i rozpoczyna przepędzanie oleju Według informacji konstruktorów oleju takiego nie potrzeba już filtrować, co oczywiście ogromnie ułatwia pracę.

Przy porównaniu z metodami periodycznymi wykazuje powyższa metoda ciągła cały szereg niewątpliwych zalet.

1. Zaoszczędzenie czasu zużytego na wypróżnianie i napełnianie aparatury.

2. Możność regulowania stopnia utwardzania przez zwykłą regulację szybkości przepływu oleju.

3. Uniknięcie konieczności filtracji oleju.

4. Najważniejszą zaletą jest jednak ogromne zmniejszenie czasu przebywania oleju w wysokiej temperaturze, przy metodzie ciągłej wynosi on 15 minut, przy metodzie periodycznej kilka godzin. Każdy praktyk wie, że wysokie temperatury napewno nie uszlachetniają olejów i dlatego z góry przychylnie ustosunkuje się do każdej metody ciągłej.

Lush i Bolton opracowali metodę dla fr. Technikal Research Works w Londynie. Obecnie według tej metody pracuje już kilkanaście zakładów i zdaje się ku pełnemu ich zadowoleniu.

Inż. JÓZEFA JAŻWIŃSKA
st. asyst. Zakładu Maszynozn. Ogólnego i Chemicznego
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

Termodynamika techniczna, jako jedna z podstawowych nauk inżynierii chemicznej

(Odczyt wygłoszony dnia 4 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Termodynamika techniczna jest nauką młodą, powstała ona bowiem mniej więcej przed 30-tu laty. Wyrosła ona z termodynamiki klasycznej, lecz po wprowadzeniu do tej ostatniej nowych pojęć i metod rozwija się obecnie samodzielnie i dziś już daje odpowiedzi na wiele pytań, na które termodynamika klasyczna odpowiedzieć nie umiała.

Pojęcie entropii znane było już termodynamice klasycznej, jednakże dopiero dzięki wprowadzeniu do termodynamiki technicznej wykresów entropowych pojęcie to znalazło praktyczne zastosowanie w nauce o maszynach parowych, maszynach chłodniczych, turbinach, sprężarkach itp.

Obecnie, dzięki wprowadzeniu pojęcia o pracy technicznej i pracy użytkowej metodami termodynamiki technicznej badać można również reakcje chemiczne.

Pracą techniczną nazywamy energię mechaniczną pobraną przez czynnik od otoczenia·

$$d\,L = vdp$$

Ujemną pracę techniczną nazywamy pracą użytkową

$$d(-L) = -\,vdp$$

Praca użytkowa nie jest identyczna z pracą zewnętrzną, którą uwzględnia termodynamika klasyczna. Praca zewnętrzna

$$dW = pdv$$

jest to praca zużyta przez czynnik na pokonanie sił zewnętrznych. Praca zewnętrzna i praca użytkowa są sobie równe jedynie wtedy, gdy czynnikiem jest gaz doskonały, a proces jest izotermiczny.

Entalpia, zwana również zawartością ciepła, uważana była w termodynamice klasycznej za funkcję matematyczną. Dopiero dzięki wprowadzeniu pojęcia o pracy technicznej entalpia nabrała realnego znaczenia, a mianowicie przyrost entalpii równa się sumie energij: cieplnej i mechanicznej, pobranych przez czynnik od otoczenia

$$di = dQ + dL = d(u + Apv).$$

Van't Hoff wprowadził do badań nad ciśnieniem osmotycznym wyobrażalny model, który w termodynamice nie został dotychczas należycie wykorzystany. Model ten może oddać w termodynamicznych badaniach reakcyj chemicznych duże usługi. Model van't Hoffa składa się ze zbiorników dla substratów i produktów reakcji oraz z naczynia reakcyjnego.

Prof. Cz. Grabowski, Kierownik Zakładu Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, w pracach drukowanych w 1934 r. w Nr Nr Jubileuszowych Przemysłu Chemicznego i Roczników Chemii wyjaśnił różnicę między zasadniczymi pojęciami termodynamiki klasycznej i technicznej, objaśnił na modelach pojęcie o pracy technicznej, pracy użytkowej i pracy zewnętrznej, podał nowy pogląd na równanie Helmholtza oraz zmodyfikował model van't Hoffa, przystosowując go do roztworów ciekłych.

Dr Inż. L. Kowalczyk, starszy asystent Zakładu Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego przeprowadził w pracy doktorskiej teoretyczne badania nad syntezą amoniaku, stosując model van't Hoffa oraz pojęcia termodynamiki technicznej.

W pracy „Podstawy termodynamiki roztworów w świetle modelu van't Hoffa, wykonanej w Zakładzie Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego i przedstawionej Radzie wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej dla uzyskania tytułu doktora nauk technicznych, stosowałam zmodyfikowany przez Prof. Cz. Grabowskiego model van't Hoffa oraz posiłkowałam się równolegle pojęciami termodynamiki klasycznej i termodynamiki technicznej.

Tworzeniu się roztworów towarzyszy zwykle dodatni lub ujemny efekt cieplny, który jedynie w przypadku tzw. roztworów doskonałych równa się zeru. Na obliczenie tzw. ciepła rozcieńczania istnieje wzór Kirchhoffa. Ciepłem rozcieńczania nazywamy tę ilość ciepła, jaka się wydzieli, jeżeli dodamy do dużej ilości roztworu w sposób odwra-

calny 1 mol, względnie 1 g jednego ze składników. Wzór Kirchhoffa usiłowali uczeni uzasadnić termodynamicznie. W wyprowadzeniach tych przyjmowali oni (Chwolson, prof. Kamieński), że podczas wprowadzania w sposób odwracalny składnika do roztworu, czyli w procesie dyfuzji nie zostanie wykonana żadna praca.

Wykonałam zamknięty, izotermiczny, odwracalny obieg myślowy i obliczyłam zarówno pracę zewnętrzną, jak i pracę użytkową dyfuzji. Okazało się, że prace te nie równają się bynajmniej zeru i że prace te nie są również sobie równe nawet dla procesów izotermicznych oraz przy założeniu, że składniki w stanie pary podlegają prawom gazów doskonałych.

Ponieważ spotykane w literaturze wyprowadzenia wzorów Kirchhoffa budzą wiele zastrzeżeń, wyprowadziłam wzory na ciepło tworzenia się roztworów zarówno w ujęciu termodynamiki klasycznej, jak i technicznej. Termodynamiczne ciepło reakcji chemicznej w ujęciu klasycznym równa się różnicy absolutnych energij wewnętrznych substratów i produktów omawianego procesu

$$U_{kl} = \sum_{prod}^{sub} u_{abs}$$

Natomiast termodynamiczne ciepło reakcji chemicznej w ujęciu technicznym równa się różnicy entalpij absolutnych substratów i produktów danej reakcji

$$U_{tech} = \sum_{prod}^{sub} I_{abs}$$

Wzory na U_{kl} i U_{tech} wyprowadziłam z równania Helmholtza, które w ujęciu klasycznym możemy napisać

$$U_{kl} = W - \frac{\delta W}{\delta \ln T}$$

gdzie W oznacza pracę maksymalną w ujęciu klasycznym, tj. równa się sumie prac zewnętrznych, wykonanych przez czynnik w procesie izotermicznym odwracalnym. Równanie Helmholta w ujęciu technicznym przybierze postać

$$U_{tech} = N - \frac{\delta N}{\delta \ln T}$$

gdzie N jest to praca maksymalna w ujęciu technicznym, tj. równa się sumie prac użytkowych wykonanych przez czynnik w procesie izotermicznym odwracalnym. W ten sposób otrzymałam wzory na termodynamiczne ciepło reakcji chemicznej zarówno w ujęciu klasycznym, jak i w ujęciu technicznym

$$U_{kl} = RT^2 \frac{\delta}{\delta T} \ln \left[\left(\frac{p_A}{f_A} \right)^{n_A} \left(\frac{p_B}{f_B} \right)^{n_B} \right] - \gamma$$

$$U_{tech} = RT^2 \frac{\delta}{\delta T} \ln \left[\left(\frac{p_A}{f_A} \right)^{n_A} \left(\frac{p_B}{f_B} \right)^{n_B} \right] + \alpha$$

We wzorach tych f_A i f_B oznaczają prężności par nasyconych składników, p_A i p_B ciśnienia cząstkowe składników w roztworze, n_A i n_B stężenia molowe względne składników w cieczy. Stężeniem molowym względnym nazywamy ilość moli danego składnika w jednym molu przeciętnym mieszaniny, α i γ są to funkcje objętości molowych cieczy. Ponieważ $\alpha \neq \gamma$ więc i $U_{kl} \neq U_{tech}$. Jednakże zarówno α jak i γ, jako funkcje objętości molowych cieczy, w temperaturach znacznie niższych od temperatury krytycznej posiadają niewielką wartość liczbową, zatem dla takich temperatur możemy α i γ pominąć i przyjąć, że

$$U_{kl} = U_{tech} = RT^2 \frac{\delta}{\delta T} \ln \left[\left(\frac{p_A}{f_A} \right)^{n_A} \left(\frac{p_B}{f_B} \right)^{n_B} \right]$$

W laboratorium i przemyśle mamy do czynienia przeważnie z procesami nieodwracalnymi. W procesie nieodwracalnym część lub cała praca użytkowa zamienia się na ciepło. Ponieważ termodynamika klasyczna nie uwzględnia pracy użytkowej, zatem procesów nieodwracalnych nie możemy badać ze stanowiska termodynamiki klasycznej. Typowym procesem nieodwracalnym jest proces Joule'a Thomsona, czyli proces dławienia przepływu gazu. W procesie tym cała praca użytkowa zamienia się na ciepło. Dolewanie składnika do roztworu, wlewanie cieczy jest procesem nieodwracalnym. Prof. Cz. Grabowski przyjmuje, że w procesie tym cała praca użytkowa dyfuzji zamienia się na ciepło. Przyjmując za podstawę to założenie oraz posługując się modelem van't Hoffa udowodniłam, że ciepło, jakie się wydziela w procesie nieodwracalnym, np. w kalorymetrze, równa się termodynamicznemu ciepłu reakcji chemicznej w ujęciu termodynamiki technicznej

$$U_{kal} = q_n = U_{tech}.$$

W przemyśle chemicznym bardzo ważną rolę odgrywają procesy destylacji i rektyfikacji. Ponieważ skład pary nad roztworem jest różny od składu roztworu, możemy za pomocą destylacji lub rektyfikacji rozdzielić roztwór na jego składniki. To też ważnym zagadnieniem dla teorii destylacji i rektyfikacji jest możność obliczenia składu pary, będącej w równowadze z cieczą o znanym składzie. Ciśnienia cząstkowe składników są proporcjonalne do stężeń molowych względnych składników w parze,

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{m_A}{m_B}$$

We wzorze m_A i m_B oznaczają stężenia molowe względne składników w parze. Określenie składu pary sprowadza się zatem do obliczenia ciśnień cząstkowych składników.

Ciśnienia cząstkowe roztworów doskonałych, tj. tworzących się bez efektu cieplnego możemy obliczyć na podstawie prawa Raoulta

$$p_A = n_A f_A$$

tj. ciśnienie cząstkowe równa się iloczynowi stężenia molowego względnego składnika w cieczy

przez jego prężność pary nasyconej. Roztwory niedoskonałe, tj. tworzące się z wydzieleniem lub pobraniem ciepła nie podlegają prawu Raoulta, a przy obliczaniu ciśnień cząstkowych składników napotykamy na znaczne trudności. Istnieją metody przybliżone oraz wzory empiryczne na obliczenie ciśnień cząstkowych składników, wyniki uzyskane w ten sposób są tym gorsze, im większy efekf cieplny towarzyszy tworzeniu się danego roztworu.

Badając ciśnienia cząstkowe roztworów alkoholowodnych polski uczony Doroszewski zauważył, że stosunek ciśnień cząstkowych alkoholu i wody w 2-ch dowolnych temperaturach jest wielkością stałą i równa się stosunkowi prężności par nasyconych alkoholu względnie wody w tych samych temperaturach.

$$\frac{p_{A_2}}{p_{A_1}} = \frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}$$

Prawo Doroszewskiego pozwala nam obliczyć ciśnienia cząstkowe składników w mieszaninach alkoholowodnych, o ile znamy prężności par nasyconych składników oraz dla danego roztworu przynajmniej w jednej temperaturze ciśnienia cząstkowe składników. Prawo Doroszewskiego daje w przypadku roztworów alkoholowodnych na ogół wyniki dosyć dobre, nie może być natomiast stosowane do roztworów tworzących się ze znacznym efektem cieplnym np. do roztworu kwasu siarkowego i wody.

Wprowadziłam poprawkę termodynamiczną do prawa Doroszewskiego dzięki czemu poprawione prawo Doroszewskiego

$$\frac{p_{A_2}}{p^{A_1}} = e^Z \frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}$$

jest już prawem termodynamicznie uzasadnionym i może być stosowane do wszelkich roztworów

$$Z = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{U_A}{T^2} dT$$

U_A jest to „cząstkowe ciepło" reakcji chemicznej (termin prof. Kamieńskiego). Ponieważ ciepło wydzielone w kalorymetrze (w procesie nieodwracalnym) równa się termodynamicznemu ciepłu reakcji chemicznej w ujęciu technicznym, a w przybliżeniu i termodynamicznemu ciepłu reakcji chemicznej w ujęciu klasycznym zatem U_A może również oznaczać cząstkowe ciepło kalorymetryczne.

O ile znamy z doświadczenia ciepło kalorymetryczne tworzenia się roztworu, możemy obliczyć ciepło cząstkowe ze wzoru wyrażającego podział ciepła reakcji na ciepła cząstkowe.

$$U_A = U - \frac{\partial U}{\partial \ln n_B}$$

Jeżeli nie mamy danych doświadczalnych na ciepło tworzenia się roztworu możemy obliczyć termodynamicznie ciepło reakcji chemicznej w ujęciu technicznym.

Ponieważ

$$U_{tech} = \sum_{prod}^{sub} I_{abs}$$

więc

$$\left(\frac{\partial U_{tech}}{\partial T}\right)_n = \sum_{prod}^{sub} C_C$$

gdzie C_C jest to ciepło właściwe cieczy substratów względnie produktów danego procesu. Ciepła właściwe substratów reakcji, jako indywidualnych znamy zwykle z doświadczenia, natomiast na ciepła właściwe produktów reakcji brak nam zwykle zarówno danych doświadczalnych jak i dobrych wzorów. To też sprawa wyprowadzenia wzorów termodynamicznie uzasadnionych, lub przynajmniej tzw. wzorów statystycznych na ciepło właściwe mieszaniny posiada dla teorii roztworów duże znaczenie.

Z pewnego myślowego obiegu izotermicznego odwracalnego wynika jeszcze inny wzór na termodynamiczne cząstkowe ciepło mieszania w ujęciu technicznym

$$U_{A tech} = r_{An} - r_A$$

gdzie r_{An} oznacza ciepło parowania danego składnika z roztworu, zaś r_A ciepło parowania cieczy indywidualnej. Z tej zależności wynika wzór termodynamicznie uzasadniony, analogiczny do wzoru Doroszewskiego

$$\frac{p_{A_2}}{p_{A_1}} = e^Y$$

gdzie

$$Y = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{r_{An}}{T^2} dT$$

Destylacja cieczy zachodzi kosztem ciepła parowania składników, to też sprawa obliczenia ciepła parowania składników z roztworu posiada dla teorii destylacji duże znaczenie. Wyprowadziłam wzór termodynamicznie uzasadniony na ciepło parowania składnika z roztworu

$$r_{An} = RT^2 \frac{\partial \ln p_A}{\partial T} - V_c T \frac{df_A}{dT}$$

gdzie V_c jest to objętość molowa cieczy indywidualnej, a nie objętość składnika w roztworze, jak to mylnie podaje Chwolson (Kurs Fizyki t. III.). Wzór ten jest analogiczny do wzoru na ciepło parowania cieczy indywidualnej, wynikającego z II-giej zasady termodynamiki

$$r_A = RT^2 \frac{d \ln f_A}{dT} - V_c T \frac{df_A}{dT}$$

Ponieważ objętość molowa cieczy V_c w temperaturze znacznie niższej od temperatury krytycznej jest mała, możemy ją pominąć, a wtedy

$$r_{An} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial T}\right)_n$$

$$r_A = RT^2 \left(\frac{d \ln f_A}{dT}\right)_n$$

Ze względu na ograniczony czas jestem zmuszona referat zakończyć. Na podstawie prac dotychczasowych dochodzimy do wniosku, że choć od zupełnego wyjaśnienia zjawisk towarzyszących reakcjom chemicznym oraz procesom technologicznym jesteśmy jeszcze daleko, jednakże i nadal model van't Hoffa oraz termodynamika techniczna mogą nam przy badaniach tych zjawisk oddać duże usługi.

Zebranie odczytowo-dyskusyjne Sekcji Fachowej Przem. Org. Z. I. Ch. i Twa Wojskowo-Technicznego, poświęcone zagadnieniu garbarstwa,

w Warszawie, 3. IV. 1938 r.

W imieniu Sekcji Fachowej Przemysłu Organicznego Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej oraz w imieniu Twa Wojskowo-Technicznego zagaił zebranie inż. J. Bojanowski. Zakomunikował on, iż obecne zebranie odczytowo-dyskusyjne, poświęcone zagadnieniu Przemysłu Garbarskiego jest dalszym ciągiem pracy rozpoczętej w roku ubiegłym na I Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie oraz na I Kongresie Inżynierów we Lwowie, w organizowaniu którego Sekcja Przemysłu Organicznego wzięła również dość żywy udział.

Że urządzanie zebrań odczytowo-dyskusyjnych jest dobrą formą organizacyjną celem dania bardziej szczegółowego naświetlenia różnym zagadnieniom przemysłowym świadczy chociażby liczny Zjazd Fosforowy w Katowicach w grudniu ub. r. oraz obecnie duże zainteresowanie zagadnieniem garbarstwa, które w referatach tu zgłoszonych wraz z treściwą i rzeczowo przeprowadzoną dyskusją może bliżej zapoznać interesujących się z tym problemem i pozwoli na wyciągnięcie pewnych konkretnych na przyszłość wniosków.

Również i z innego punktu widzenia urządzanie takich zebrań może przynieść pewne korzyści. Mianowicie, budzący się obecnie w kraju pęd do osiągnięcia wyższych szczebli życia gospodarczego powinien być również bodźcem do wytworzenia i pogłębienia rodzimej kultury technicznej, opartej na twórczej pracy jednostek i zespolonej współpracy całego Narodu Polskiego.

Zebrania dyskusyjne idąc po linii powyższych zamierzeń powinny być tak obmyślane, aby mogły dać materiał, z którego by można było stale czerpać soki odżywcze do dalszego rozwoju pracy technicznej i handlowej.

Ponieważ w dalszym programie swych zamierzeń Sekcja Fachowa Przemysłu Organicznego celem zachowania ciągłości pracy będzie się starała bliżej rozpatrzeć również inne zagadnienia przemysłowe z punktu widzenia technicznego i handlowego, przeto zwraca się obecnie do wszystkich z prośbą o taką samą współpracę jak dotychczas.

Na przewodniczącego zebrania zaprosił inż. Bojanowski p. Dyrektora Edmunda Trepkę.

P. Dyr. Inż. E. Trepka do stołu prezydialnego zaprosił p. płka Wróblewskiego, p. inż. J. Bojanowskiego i prof. Dra W. Domika.

Następnie w krótkich słowach podkreślił użyteczność Zebrań dyskusyjnych dla bliższego zorientowania się w położeniu przemysłu oraz rozpoczęcia nowych prac i złożył podziękowanie dwom instytucjom za zwołanie obecnego wyrażając nadzieję, że zebranie to przyniesie odpowiednie pozytywne wyniki.

Inż. CZESŁAW TARASIEWICZ

Charakterystyka Polskiego Przemysłu Garbarskiego[1])

Ilość przedsiębiorstw garbarskich i białoskórniczych w kraju wynosi 1136, w czym 277 od I do VII kategorii i 839 VIII kategorii. Ogólne rozmieszczenie warsztatów garbarskich jest dość równomierne, przy czym w województwach centralnych i wschodnich jest największa ilość garbarni karłowatych (VIII kategorii). Jak widać z zestawienia ilości zakładów, jest to przemysł rękodzielniczy, zatrudniający od 22 do 4 i mniej robotników. Mechanizacja nawet większych warsztatów rękodzielniczych pozostawia wiele do życzenia ze względów finansowych oraz trudności technicznych. Zjawisko to prawdopodobnie łączy się ściśle z małym zatrudnieniem chemików i techników chemicznych w tym przemyśle oraz brakiem odpowiednich kapitałów.

Brak kapitałów obrotowych zwłaszcza w garbarniach karłowatych jest często przyczyną wielkich trudności handlowych i nienormalnych stosunków na rynku skór.

Pomimo braku kapitałów i odpowiednich urządzeń technicznych przejawia jednak nasze garbarstwo dużą żywotność i inicjatywę handlową, co powoduje stałe zmniejszanie się importu skór gotowych, a nawet pozwala niektóre gatunki eksportować.

1) Streszczenie referatu.

Produkcja w roku 1936 w przedsiębiorstwach od I do VII-ej kategorii wyniosła: 21 866 t skór wyprawy roślinnej i ok. 3000 tys. m^2 skór wyprawy mineralnej o łącznej wartości 124 mil. zł. Cała produkcja łącznie z przemysłem karłowatym obliczana jest na około 32 000 ton, a zdolność produkcyjna na ok. 45 000 ton. Produkcja obejmuje wszystkie gatunki skór, z których niektóre jak np. skóry wyprawy chromowej są pierwszorzędnej jakości; produkcja ta posiada warunki rozwoju ze względu na małe jeszcze zużycie skór w Polsce, np. 0,5 kg skóry podeszwowej na głowę wobec 4-ro krotnie większego spożycia gdzieindziej.

Znaczenie garbarstwa.

Wartość produkcji garbarskiej brutto wynosi zaledwie niecały 1% wartości całej produkcji w Polsce; wartość produkcji netto, tj. wartość produkcji brutto mniej wartość surowców, materiałów pomocniczych itp. jest bardzo mała w porównaniu z innymi przemysłami, znaczenie więc garbarstwa dla całokształtu gospodarstwa Polski jest stosunkowo nieznaczne. Natomiast nabiera ono specjalnego znaczenia z punktu widzenia obronności kraju ze względu na to, że skóra jest jednym z podstawowych surowców ekwipunku żołnierskiego oraz artykułem powszechnego użytku.

Aktualne zagadnienia garbarstwa łączą się bezpośrednio z zagadnieniem obronności kraju, dotyczą bowiem zapewnienia temu przemysłowi dostatecznej ilości surowca.

Sprawa ta zawsze była aktualna dla garbarstwa polskiego, a obecnie wobec dążenia do samowystarczalności i zwiększenia obronności kraju nabiera specjalnego znaczenia, zachodzi więc konieczność zdania sobie sprawy z naszych możliwości surowcowych w tej dziedzinie i opracowania planu postępowania, zmierzającego przede wszystkim do pełnego wykorzystania będących do dyspozycji surowców krajowych, a następnie do możliwie dużego nagromadzenia zapasów surowców sprowadzanych z zagranicy.

Ze względu na specjalne znaczenie dla obronności kraju, dalsza część referatu poświęcona jest garbarstwu roślinnemu.

Garbarstwo roślinne.

Podstawowymi surowcami garbarstwa roślinnego są skóry surowe, garbniki i tłuszcze.

S k ó r y s u r o w e. Polska nie jest samowystarczalna, zwłaszcza pod względem skór podeszwowych, w które musimy się jeszcze zaopatrywać przez import skór przeważnie z Ameryki Południowej. Sprowadzamy również niektóre gatunki skór cielęcych. Bilans salda ujemnego wynosi obecnie pod tym względem rocznie ok. 30 milionów złotych, wydawanych na zakup skór surowych w ilości ok. 25 000 ton. Poprawienie obecnego stanu może nastąpić stopniowo za pomocą zmiany gospodarki hodowlanej, przez zmodyfikowanie warunków uboju zwierząt, fachową organizację solarń, zwalczanie chorób skórnych bydła itp. R ó w n i e ż n a m i a s t k i s k ó r, p r o d u k o w a n e z m a t e r i a ł ó w k r a j o w y c h m i a ł y b y d u ż e z n a c z e n i e z p u n k t u w i d z e n i a o b r o n n o ś c i k r a j u.

G a r b n i k i. Coraz większe zastosowanie znajdują krajowe garbniki z kory świerkowej i dębowej oraz z drzewa dębowego. Samowystarczalność z różnych względów nie jest dotychczas osiągalna. Wprowadzono już pewne preferencje dla garbników krajowych, które spowodują zmniejszenie importu tzw. ekstraktów szlachetnych i garbników naturalnych. S t w o r z e n i e z a p a s u p e w n e j i l o ś c i g a r b n i k ó w b y ł o b y k o r z y s t n e z p u n k t u w i d z e n i a p o g o t o w i a w o j e n n e g o.

T ł u s z c z e. Stosuje się w garbarstwie roślinnym przede wszystkim następujące gatunki tłuszczów, jak tran, łój i degras. Sprowadza się tran i degras. P o d n i e s i e n i e j a k o ś c i t ł u s z c z u k r a j o w e g o i s t o s o w a n i e n a m i a s t e k b y ł o b y r ó w n i e ż w s k a z a n e.

Powstanie i zorganizowanie placówki naukowej z dziedziny garbarskiej w Warszawie wraz z doświadczalną garbarnią przy wyższym zakładzie naukowym jest zjawiskiem pożądanym i koniecznym. Z jednej strony znacznie przyczyni się taka placówka do podniesienia poziomu technicznego przemysłu, a z drugiej strony pozwoli na wykształcenie w tym zawodzie pewnego zastępu chemików garbarskich.

Praca nowej placówki garbarskiej w Warszawie wraz z istniejącymi ośrodkami garbarskimi w innych centrach naukowych powinna przy pewnej współpracy w tej dziedzinie znacznie przyczynić się do podniesienia tego przemysłu.

Inż. W. WOŹNIAKIEWICZ
Radom.

Zużycie, przywóz oraz zdolność produkcyjna garbników roślinnych w Polsce

Część ogólna.

Zadaniem niniejszego referatu będzie przedstawić bilans garbników roślinnych w Polsce.

Jak wiadomo, garbnik służy do garbowania skóry, która jest artykułem pierwszej potrzeby dla ludności cywilnej, a jeszcze bardziej dla armii. Technika garbarska zna cały szereg innych rodzajów garbników (sole chromowe, żelaza, glinowe, tłuszczowe, formalina itd.), jednak każdy z nich daje skórę o odmiennych własnościach aniżeli roślinne garbniki; w każdym razie żaden z wymienionych nieroślinnych garbników nie nadaje się do produkcji skóry podeszwowej, blankowej uprzężowej, jak również na wierzchy do obuwia żołnierskiego.

Garbnik roślinny w porównaniu do innych środków garbujących posiada bardzo dużą cząsteczkę

i dlatego wiążąc się z białkiem skórnym, daje skórę pełną, ścisłą i do pewnego stopnia nieprzemakalną, a w związku z tym także ciepłą. Zrozumiałe jest, że powyższe cechy zależne też są od jakości użytych skór surowych, jak również wykończenia, a przede wszystkim rodzaju natłuszczenia. O wielkości cząsteczki garbnika roślinnego w porównaniu do innych niech świadczy fakt, że:

a) w skórze roślinnej podeszwowej na 100 cz. białka przypada ok. 75 cz. garbnika związanego.

b) w skórze chromowej na wierzchy na 100 cz. białka przypada ok. 10 cz. Cr_2O_3.

Ze względu na wymienione zalety, jakie posiada skóra roślinnie garbowana, pomimo, że wszystkie inne rodzaje garbowania są znacznie szybsze i bardziej ekonomiczne, to jednak garbowanie roślinne pod względem wartości produkowanych skór stoi na pierwszym miejscu.

Zużycie garbników roślinnych.

Wg Wiadomości Polskiego Zw. Przem. Garbarzy luty 1938 r. — produkcja fabryk od I—V kategorii świadectw przemysłowych w r. 1937 wynosiła łącznie 105 977 000 zł, z czego na skóry roślinnie garbowane przypada 81 533 000 zł.

Wg Głównego Urzędu Statystycznego wartość produkcji fabryk garbarskich od I—VII kategorii świadectw przemysłowych w roku 1935 — wynosiła łącznie 123 873 500 zł, z czego na skóry roślinnie garbowane przypada 87 668 000 zł.

W obu wypadkach powyższej statystyki nie uwzględniono skór futrzanych, rękawiczek i irchy.

Producja przemysłu garbarskiego I—V kat. za miesiące I—XII 1937 r. wg W. P. Zw. Prz. G.

Rodzaj skór	1937 waga w t	1937 wart. w tys. zł
Skóry podeszwowe	17 184	67 418
Krupony pasowe	508	3 650
Blanki paskowe i rym.	442	3 270
Faledry i juchty	706	4 988
Skóry baranie [1])	211	2 227
Razem:	19 051	81 553

Statystyki obie nie obrazują całości produkcji garbarskiej i z innych względów; nie obejmują bowiem przedsiębiorstw mniejszych. W Polsce w roku 1936 wg Głównego Urzędu Statystycznego było czynnych 449 fabryk od I—VII kategorii świadectw przemysłowych (garbarnie, wyprawialnie futer i inne pokrewne). Można z całą śmiałością powiedzieć, że ilość warsztatów garbarskich rzemieślniczych VIII kategorii świadectw przemysłowych i chałupniczych wynosi 1 000.

Biorąc za podstawę obliczeń dane Wiadomości Pol. Zw. Przem. Garbarzy za 1937 r. można bez przesady powiększyć produkcję fabryk I—V kategorii o 25%, a wówczas całkowita wartość skór roślinnych, wyprodukowanych przez wszystkie garbarnie od I—VIII kategorii świadectw przemysłowych w 1937 r. wyniesie ok. 100 000 000 zł. Na podstawie powyższej tabeli łatwo określić zużycie i zapotrzebowanie garbnika za ten sam okres.

Zużycie garbnika przez garbarnie I—V kategorii.

Produkcja w 1937 r. Rodzaj skór:	waga w t	Zużycie garbnika w 1937 r. %—100-go do wagi skór	Waga w t 100%-go	Wartość w tys. zł.
Skóry podeszwowe	17 184	50	8 592	Przyjmując
Krupony pasowe	508	50	254	średnio
Blanki paskowe i rym.	442	60	265	1 kg 100%-go
Faledry i juchty	706	60	423	garbnika war-
Skóry baranie	211	50	105	tości 0,85 zł.
Razem:	19 051		9 639	8 193

W myśl poprzednio powiedzianego, powyższą produkcję skór roślinnych i zużycie garbnika, obejmującą zakłady od I—V kategorii świadectw przemysłowych — dla otrzymania **całkowitego zapotrzebowania** garbnika należy powiększyć o 25%, wobec czego otrzymamy 12 046 **ton** 100% **garbnika wartości** 10 241 **tys. złotych.**

Celem potwierdzenie słuszności wyprowadzonych poprzednio liczb należy je porównać z inną statystyką, dotyczącą przywozu garbników za 1937 r., podaną w Nr 2 z 1938 r. w Wiadomościach Pol. Zw. Przem. Garbarzy (Uwaga: Polska nie eksportuje garbników), jak również na danych, zaczerpniętych ze źródeł miarodajnych, a dotyczących produkcji ekstraktów z surowca krajowego i zużycia kory krajowej.

Zużycie garbnika w 1937 r.

Źródło informacji:	Pochodzenie:	Rodzaj	Waga w tonach	%-wa zawartość garbnika	Waga 100%-go garbnika	Wartość w tys. zł
Wiad. P.Zw.P.G. Nr 2 z r. 1938	importowany	ekstrakty garbnikowe	15 375,4	65	9 994	7 179
„	„	garbn. natur: kora, owoce, liście	4 310,1	30	1 293	871
		Razem:			11 287	8 050

[1]) N. B. W tabeli Wiad. Pol. Zw. Przem. Garb. zmieniono ilość sztuk baranów 423 na wagę, przyjmując 1 skórę za 0,5 kg.

Zużycie garbnika w 1937 r.

Źródło informacji	Pochodzenie	Rodzaj	Waga w tonach	%-owa zawartość garbnika	Waga 100%-go garbnika	Wartość w tys. zł
J. A. Sagoschen, dyr. techn. Fab. Ekstr. Garb. K. Haidinger i Ska w Stanisławowie	Farb. Ekstr. Garb. K. Haidinger	ekstrakt dębowy z surowca krajowego	500,0	72	360	650
J. A. Sagoschen, dyr. techn. Fab. Ekstr. Garb. K. Haidinger i Ska w Stanisławowie	Fabr. Ekstr. Garb. K. Haidinger	ekstr. świerk. płyn. i stały z surowca krajowego	150,0	35	360 52,5	650 90
Fab. „Quebracho“	„Quebracho“ Warszawa	ekstr. dębowy z sur. krajowego	1 000,0	72	720	1 300
	„	ekstr. świerkowy	300,0	35	105	180
z praktyki i kilku garbarń	lasy krajowe	kora świerk. i kora dębowa[1])	5 410,0	10	541	541
	Import. + krajowy	Razem			13 065,5	10 811
	Krajowy	„			1 778,5	2 761

Z powyższego zestawienia widać, że ilość użytego garbnika krajowego wynosi zaledwie ok. 13,6% w stosunku do całkowitego użycia.

Co się tyczy fabryk ekstraktów garbarskich, to wg J. A. Sagoschena Polska posiada 3, a mianowicie:

1) Fabr. Ekstr. Garb. K. Haidinger i Ska, Stanisławów,

2) Fabr. Ekstr. Garb. „Quebracho“ — Warszawa,

3) Warszawska Fabryka Ekstraktów Garbarskich — Warszawa.

Z powyższych fabryk dwie pierwsze produkują ekstrakty dębowy i świerkowy z surowca krajowego, a ostatnia tylko uszlachetnia (sulfituje) już sprowadzony ekstrakt quebracho. Produkcja garbników z surowca krajowego pierwszych dwu fabryk jest mniej więcej jednakowa. Fabryka Ekstraktów w Stanisławowie znajduje się w bardzo korzystnym punkcie w sąsiedztwie olbrzymich rezerwatów świerkowych jak również dębowych, położonych w Karpatach Wschodnich i na Podolu. Względy ekonomiczne (tani transport i robocizna) i wysoka jakość fabrykatu przyczyniają się do rozwoju tej fabryki.

Jak widać z ostatniej tablicy ok. 70% garbnika z surowca krajowego przerabiane jest na ekstrakt, a reszta używana w stanie naturalnym w postaci kory.

Zdolność produkcyjna garbników w Polsce.

Z drzew i krzewów rosnących w Polsce nadają się do eksploatacji garbnika z punktu widzenia opłacalności i użyteczności:

1) świerk,
2) dąb,
3) wiklina (łoza, wierzba).

Wszystkie te gatunki zawierają garbnik w korze w granicach od 4—15%. Dąb poza tym, o ile jest stary (ponad 80 lat), zawiera garbnik w drewnie-twardzielu w ilości 4—9%. Zrozumiałe jest, że dla celów garbarskich wykorzystuje się tylko gorsze gatunki pni i starsze gałęzie powyżej 10 cm.

Poza wymienionymi gatunkami dość dużą ilość garbnika wykazuje kora brzozy, która po zdjęciu korka (korowiny białej) zawiera w wewnętrznej części łyka 10—13%. Niestety brzoza nie występuje w zwartych dużych obszarach i dlatego w Polsce eksploatacja jej na garbnik zasadniczo nie opłaca się. Należy jednak zaznaczyć, że w Rosji, gdzie występuje na większych przestrzeniach, kora brzozy bardzo chętnie bywa używana obok wierzbowej do garbowania skór na wierzchy. Do eksploatacji nadają się drzewa od 50—60 lat.

Kora olchy zawiera 5—9% garbnika; ze względu jednak na to, że garbnik wybitnie ciemnieje, a zarazem kiepsko garbuje, kora ta wcale nie brana jest w rachubę jako materiał garbujący.

Inne drzewa posiadają mniejsze ilości garbnika w korze lub drewnie i dlatego zużytkowanie ich na garbnik wcale się nie opłaca.

Obliczenie możliwości produkcyjnych garbnika można oprzeć na:

1) powierzchni poszczególnych drzewostanów (świerk, dąb, wierzba),

2) masie produkowanej kory lub drewna przy przestrzeganiu wieku zrębu,

3) %-wej zawartości garbnika,

4) wreszcie z uwzględnieniem czynników ubocznych i ekonomicznych. Wg pracy J. Miklaszewskiego — Lasy i leśnictwo w Polsce, wydanej w 1928 r., a opierającej się na obliczeniach D-tu Leśnictwa, stan zalesienia w 1923 r. był następujący:

1) 8 969 388 ha wraz z nieużytkami i krzakami, co stanowi 23% łącznej powierzchni kraju.

2) 7 588 771 ha istotnie zalesionych, produkujących drewno, co stanowi 19,5% łącznej powierzchni kraju, względnie na podstawie innych źródeł, a mianowicie Gł. Urz. Statyst.: 7 946 344 ha produkujących drewno, co stanowi 21,1% łącznej powierzchni kraju.

Rozmieszczenie drzew — na 100 ha ogólnej powierzchni, produkującej drewno w lasach całej Polski w 1923 r. przedstawia następująca tabela:

[1]) Do garbowania stosuje się ok. 5% garbnika 100%-ego z kory świerkowej w stanie naturalnym w stosunku do garbników z ekstraktów.

Województwo	Sosna	Świerk	Jodła	Dąb	Inne liściaste
	Nazwa drzew				
warszawskie	77	—	—	8	15
lubelskie	70	—	—	10	20
kieleckie	81	—	4	3	12
łódzkie	80	—	—	1	19
białostockie	75	20	—	—	5
nowogrodzkie	63	12	—	5	20
poleskie	60	—	—	3	37
wołyńskie	45	—	—	25	30
wileńskie	50	30	—	2	18
lwowskie	35	16	10	2	37
stanisławowskie	—	50	10	3,5	36,5
krakowskie	27	20	30	3	20
tarnopolskie	30	—	—	22	48
poznańskie	85	—	—	2	13
pomorskie	70	2	—	5	23
śląskie	76	5	10	2	7
Średnio razem	60	12	3	5	20

Kora świerkowa. Z interesujących nas gatunków drzew możnaby na podstawie powyższej tabeli wyodrębnić dla świerku pewne rejony i ośrodki rozmieszczenia, tym bardziej, jeśli się weźmie pod uwagę linie komunikacyjne i ewentualne w przyszłości miejsca budowy fabryk ekstraktów garbarskich:

1) Ośrodek południowo-zachodni w południowej części wojew. śląskiego i krakowskiego: Babia Góra, Tatry i Karpaty Sądeckie. Rejon ten leży wzdłuż linii kolejowej Zwardoń, Żywiec, Sucha, Chabówka, z odgałęzieniami na Nowy Targ i Nowy Sącz.

2) Ośrodek południowo-wschodni poczynając od źródeł Oporu w Bieszczadach poprzez Gorgany, Czarnohorę i Karpaty Wschodnie, czyli prawie cały teren województwa stanisławowskiego i południowo-zachodni wojew. lwowskiego. Rejon ten leży wzdłuż linii kolejowej Ławoczne, Stryj, Dolina, Stanisławów, Chrypin z odgałęzieniami na Worochtę i Śniatyn.

3) Ośrodek obejmujący pojezierze Augustowskie i Białowieżę, leży on wzdłuż linii kolejowej: Suwałki, Augustów, Białystok, Białowieża.

4) Ośrodek północno-wschodni, obejmujący Wileńszczyznę i Nowogrodzieńszczyznę położony wzdłuż linii kolejowej Wilno, Mołodeczno, Lida, Baranowicze.

Wyżej wymienione ośrodki świerku mogą mieć poważne znaczenie dla eksploatacji kory świerkowej na garbnik. Średnio na drzewostan świerku przypada 12% ogólnej powierzchni, produkującej drewno. Ponieważ jednak bywa on często pomieszany z innymi drzewami, a przy kwalifikowaniu lasu do tego czy innego drzewostanu decyduje większość spotykanych drzew, dlatego można przyjąć, że w większych wspomnianych zespołach na świerk przypada 3/4 powyższej powierzchni, tzn. 9% ogólnej powierzchni zadrzewionej, czyli $\frac{7\,588\,771 \times 9}{100} = 682\,989$ ha

Świerk w wieku 40—100 lat zawiera najwięcej garbnika bo 8—12%. W lasach naszych wyrąb stosuje się dla drzew w wieku 60—120 lat. Im drzewo starsze, tym mniej garbnika zawiera kora; ilość ta dla drzew 160-letnich spada wg L. Meunier — La Tannerie — do 4%, przy czym jeśli się chce wykorzystać i taką korę, należy ją oczyścić z wierzchniej bezwartościowej korowiny, a wówczas środkowa część wykazuje 8—10%.

Dla obliczenia ilości garbnika, jaką można uzyskać z drzewostanów świerkowych, należy uwzględnić, że główny wyrąb świerku przeprowadza się przeciętnie po 100 latach, a przed tym przeręby w 20, 40, 60 i 80-ym roku.

Trzebież pierwsza dokonana w 20-tym roku nas nie interesuje z punktu widzenia garbarskiego, gdyż kora do 30 lat jest uboga w garbnik, a poza tym jest zbyt żywiczna.

Tabela (Lasy i leśn. w Polsce — J. A. Miklaszewski), ilustrująca stan zadrzewienia świerku i masy drzewa zależnie od wieku na glebie średniej:

Wiek w latach	Ilość drzew na 1 ha	Ilość m² przekroju wszystkich drzew	Wysokość strzały w m	Ilość m³ masy drewna pni
40	2 300	24,1	9	111
60	1 262	32,1	15	240
80	908	39,4	18,8	363
100	688	41,6	23,0	461

Jak widać z powyższej tabeli przy przerębie:

1. 40-letn. wycina się	661	drzew	o masie	32 m³
2. 60 „ „ „	354	„	„ „	67 „
3. 80 „ „ „	220	„	„ „	87 „
4. wreszcie przy wyr. całkow. 100-letniego lasu	688	drzew	o masie	461 „
Razem z 1 ha otrzymuje się w ciągu 100 lat				647 m³

Przyjmuje się wg Gnamma — Garbstoffe und Garbmittel, że ze 100 m³ drzewa świerkowego otrzymuje się 3 125 kg kory suchej, wobec czego zbiór z 1 ha wyniesie w ciągu 100 lat okrągło 20 000 kg kory, co przy przeciętnej zawartości garbnika 5% (lub po usunięciu bezwartościowej korowiny, która stanowi 50% masy kory — 10%) — daje 1 000 kg 100%-go garbnika, a rocznie 10 kg.

Zdolność produkcyjna kraju teoretycznie wynosi rocznie:

$682\,989 \times 10$ kg $= 6\,829\,890$ kg garbnika 100%-go.

Dla otrzymania produkcji faktycznie możliwej należy uwzględnić pewne poprawki i warunki uboczne, a mianowicie:

1) dla podanego przez J. A. Miklaszewskiego drzewostanu należy wprowadzić współczynnik, który wg zdania leśników waha się od 0,3—1,0 zależnie od gleby, szkodników, burz itd.

2) w Polsce najczęściej przerąb lub cięcie stosuje się w zimie, a wówczas zdjęta kora łatwo psuje się i gnije. Garbnik pod wpływem dużej wilgotności i opadów atmosferycznych wypłukuje się względnie ulega rozkładowi pod wpływem drobnoustrojów. Dla celów garbarskich nadaje się najlepiej kora z drzew ściętych na wiosnę lub w lecie.

3) z powodu złego przechowywania kora niszczy się (ciągłe deszcze).

4) niejednokrotnie korowanie nie opłaca się ze względu na grubą warstwę korka, wysokie koszta

robocizny i trudne warunki pracy przy korowaniu jak i zabraniu.

5) część lasów znajduje się w rękach drobnych właścicieli, którzy wycinają drzewa dla własnego użytku, bez zwracania uwagi na korę, wreszcie

6) zmniejszenie powierzchni leśnej od 1923 do 1928 r.

Wobec różnorodności czynników ubocznych trudno jest wprowadzić współczynnik nie podlegający dyskusji. W każdym razie bez popełnienia wielkiego błędu można przyjąć do obliczenia faktycznie możliwej produkcji garbnika współczynnik 0,6, czyli zdolność produkcyjna kraju 100%-go garbnika świerkowego wyniesie 6 829 890 kg $\times$ 0,6 = ok. 4 000 ton.

D ę b o w a k o r a i d r e w n o. Dla dębu na podstawie niżej podanej tabeli dotyczącej procentowej powierzchni poszczególnych drzewostanów można wyodrębnić 2 rejony rozmieszczenia:

1) podolsko - wołyński (wojew. tarnopolskie i wołyńskie) z zalesieniem dębowym 22—25% w stosunku do całej powierzchni leśnej na danym terenie, położony wzdłuż linii kolejowej Kopyczyńce, Tarnopol, Krasne, Zdołbunów;

2) warszawsko - lubelski od 8—10% w stosunku do ogólnego zalesienia, położony wzdłuż linii kolejowej Dęblin, Lublin z odgałęzieniami na Rozwadów i Rejowiec.

Inne województwa, gdzie dąb występuje w mniejszych ilościach i mniej zwartych skupieniach, nie mogą wywierać żadnego wpływu na produkcję garbnika ze względu na rozrzucenie drzew, a wówczas i brak kalkulacji.

Tabela lesistości za 1928 r. (wg J. A. Miklaszewskiego — Lasy i leśn. w Polsce, uzupełniona przez autora):

Województwo	zalesienie z nieużyt. pow. w ha	%	las prawdziwy dębowy współczynnik	%	pow. w ha
warszawskie	342 656	12		8	23 200
lubelskie	646 693	21		10	54 968
wołyńskie	787 133	26	0,85 = 19,5% lasu	25	167 255
tarnopolskie	273 940	16	23% lasu z nieuż.	22	35 612
			Razem		281 035

Ogólnie przyjmując, że drzewostan dębu w wymienionych ośrodkach ze względu na występowanie równocześnie i innych drzew zajmuje w jednolitym zespole 75% powierzchni obliczonej, wypadnie, że powierzchnia lasu dębowego wyniesie w zaokrągleniu 210 000 ha.

Jak już poprzednio podano, dąb zawiera garbnik w korze i drewnie. Do eksploatacji garbnika z kory nadają się dęby młode w wieku 18—25 lat; kora takich drzew zawiera 8—15% garbnika. W miarę starzenia się kora traci coraz więcej grabnika, aż wreszcie dęby powyżej 150 lat zawierają go zaledwie 2—3%.

W odróżnieniu od kory — dęby im starsze, tym mają więcej garbnika w drewnie. Średnio można przyjąć, że w drzewach starych, ciętych w Polsce w wieku 100—150 lat, drewno zawiera 5% garbnika, przy czym ilość ta jest zmienna w gałęziach górnych, dolnych, pniu, korzeniu, wreszcie bielu, twardzielu i rdzeniu. Posuwając się od góry (młode odrosty) ku dołowi ilość garbnika wzrasta.

Pień, w którego przekroju rozróżnia się licząc od środka rdzeń, twardziel i biel, najwięcej garbnika zawiera w głównej masie drewna, tj. twardzielu, a mianowicie 8—9%.

Do ługowania garbnika z drewna używa się gorszych gatunków pni oraz gałęzie powyżej 10 cm. średnicy.

Za granicą, przeważnie we Francji, prowadzi się wyrąb lasów dębowych w wieku 18—25 lat celem wykorzystania ich kory. Korowanie odbywa się w czasie od 15. IV. do 15. VI., przy czym wydajność z 1 ha 18-letniego lasu (wg L. Meunier — La Tannerie) wynosi 5 400 kg suchej kory, co w przeliczeniu na 1 rok średnio daje 300 kg, a w przeliczeniu na garbnik 100%-wy przy 12% zawartości — 36 kg.

Jak widać z tego wydajność jest niezbyt wielka i zasadniczo ten rodzaj gospodarki się nie opłaca. W Polsce nie jest on praktykowany, chyba że przeprowadza się przeręby drzewostanu dębowego.

Przyjmując, że głównego wyrębu dokonuje się przeciętnie po 120 latach, a przerębów w wieku 23, 35, 50, 70, 95 — można obliczyć na podstawie tablic ilość masy wyciętego drzewa na 1 ha, a pośrednio także ilość otrzymanej kory.

Tabela wg prof. Dr Schwappach — Ertragstafeln der wichtigeren Holzarten, ilustruje stan zadrzewienia dębu i masy drewna zależnie od wieku na glebie średniej:

Wiek w latach	Ilość pni	Wysokość pnia w m	Przec. średnica w cm.	Ilość m³ masy: pni	gałęzi	pnia i gałęzi	Wycięto masę w m³: Ilość pni	pnia	gałęzi	pnia i gałęzi
25	6 824	7,3	5,4	10	58	68	3 528	3	13	16
35	3 296	10,9	8,2	60	48	108	1 860	10	13	23
50	1 436	14,9	12,7	122	36	158	766	65	20	85
70	670	18,8	19,1	184	30	214	337	92	15	107
95	333	22,2	27,5	235	29	264	333	405	29	434
120	333	24,7	36.2	405	29	434				
						Razem:		375	90	665

Przy powyższych ilościach wyciętej masy drewna przyjmując, że ze 100 m³ drewna otrzymuje się 4 000 kg suchej kory, ilość jej z 1 ha wyniesie 26 600 kg w ciągu 120 lat, co przy przeciętnej zawartości garbnika 5% (lub po usunięciu bezwartościowej korowiny, która stanowi — 50% całej masy — 10% daje — 1 330 kg 100%-go garbnika, a rocznie 11 kg).

Wobec powyższego zdolność teoretyczna krajowej produkcji garbnika z kory dębowej wynosić może rocznie 210 000 × 11 kg = 2 310 000 kg 100%-ego produktu.

Uwzględniając pewne poprawki i czynniki uboczne, nie pozwalające na wykorzystanie całkowitej ilości kory dębowej, o których była mowa przy produkcji garbnika ze świerku, po wprowadzeniu współczynnika 0,6, faktycznie możliwa produkcja wyniesie 1 386 000 kg.

Dla obliczenia zdolności produkcyjnej garbnika z drewna należy:

1) masę produkowanego drewna pomniejszyć o 15%, przypadające na korę,

2) uwzględnić, że 25% drewna z pnia jako mniej wartościowego może być użyta do ekstrakcji garbnika.

25% masy drewna korowanego z pnia $= \frac{575 . 85 . 25}{100 . 100} =$

$= 122$ m³ z 1 ha.

Masa drewna korowanego z gałęzi $= \frac{90 . 85}{100} =$

$= 76$ m³ z 1 ha.

Całkowita masa drewna z 1 ha, nadająca się do ekstrakcji garbnika wynosi 200 m³.

Przyjmując, że ciężar gatunkowy dębiny suchej okorowanej jest 0,75 i że przeciętna zawartość garbnika stanowi 5% — całkowita ilość garbnika z 1 ha

równa się $\frac{100}{200000.0,75,5}$

tj. 7 500 kg 100%-go produktu w ciągu 120 lat, co na jeden rok wynosi 62 kg.

Całkowita zdolność produkcyjna krajowego garbnika dębowego z drewna teoretycznie wynosić może 210 000 × 62 kg = 13 020 000 kg.

Ponieważ jednak większa część będzie zawsze szła wprost na opał, dlatego do obliczenia faktycznie możliwej produkcji garbnika z drewna należy wprowadzić współczynnik 0,4.

Faktycznie możliwa produkcja wyniesie 5 208 000 kg 100%-go garbnika z drewna dębowego.

W i k l i n o w a k o r a. (wg danych O'Staffy, dyrektora Związku Producentów Wikliny „Wierzba" we Lwowie). Pod uwagę można wziąć tylko wiklinę szlachetną, gdyż dzika nie rentuje się zbytnio przy korowaniu.

Produkcja wikliny szlachetnej w Polsce w ostatnich latach, tj. 1934 r. wyniosła:

1) Poznańskie i Pomorze	ok. 1 000 ha
2) Małopolska	ok. 1 000 ha
3) Inne dzielnice	ok. 300 ha
Razem . .	ok. 2 300 ha

Z 1 ha otrzymuje się rocznie przeciętnie 10 ton wikliny świeżej do plecenia i 3 t kijów 3-letnich, używanych na stelaże meblowe. Łączna produkcja wikliny świeżej w kraju wynosi 2 300 × 13 ton = ca 30 000 ton. Wydajność kory suchej stanowi 20% w stosunku do świeżej wikliny, tj. 6 000 t, co w przeliczeniu na garbnik przy przeciętnie 8% zawartości tegoż może stanowić 480 ton 100%-go produktu. O ile wiadomo na razie w Polsce nie wykorzystuje się więcej jak 5% powyższej zdolności produkcyjnej, tj. 24 ton.

Obliczona ilość jest teoretyczna, gdyż wszystkie pędy wiklinowe koruje się i można korować. Żmudne do oczyszczania są pędy jednoroczne, to też korowanie ich na ogół jest drogie. Głównie jednak inna przyczyna wpływa na niezupełne wykorzystanie kory dla celów garbarskich, a mianowicie odgrywa tu rolę okres korowania. Wiklinę koruje się na wiosnę i w zimie. W pierwszym wypadku, gdy soki idą, odbywa się ono gładko, w drugim natomiast należy wiklinę gotować w kotłach, po czym kora daje się ściągnąć. Oczyszczona wiklina gotowana jest trwalsza, gdyż wysyca się i zaprawia garbnikiem i pomimo kłopotów z gotowaniem, chętnie bywa używana.

Wiklina niezależnie od celów koszykarskich może być użyta na wyrób włókien do worków itd., co zresztą państwa centralne w czasie wojny światowej robiły.

Wg L. Meunier — La Tannerie, z 1 ha 4—5 letniej kultury wikliny, która dla celów garbarskich jest najlepszą, można otrzymać 5 — 7 ton suchej kory, co mniej więcej zgadza się ze źródłem polskim, które uwzględnia przeważnie pędy roczne.

Przeciętna wydajność roczna kory wierzbowej z 1 ha wynosi 1 500 kg, co w przeliczeniu na 100%-wy garbnik przy 10% zawartości stanowi 150 kg, a więc — 400% więcej, aniżeli wydajność garbnika dębowego z młodych kultur. Dlatego warto poświęcić więcej uwagi w Polsce na wiklinę, aniżeli niepewne krzewy lub rośliny obce (badane itd).

Zużycie i zdolność produkcyjna 100%-go garbnika krajowego w roku 1937.

Rodzaj	Zużycie	Zdolność produkcyjna realna	Zdolność produkcyjna teoretyczna
1. świerkowy		4 000	6 829
2. dębowy korowy		1 386	2 310
3. „ z drewna		5 208	13 020
4. wierzbowy		ponad 480	ponad 480
Razem	1 778,5	11,074	22 639

Wnioski:

Polska posiada możliwość powiększenia produkcji garbników krajowych do poziomu pełnego zapotrzebowania.

Uwzględniając jednak, że koszty robocizny ze względu na małą zawartość garbnika w materiałach krajowych, wobec zagranicznych południowych — gdzie ilość garbnika waha się od 20—45% są duże, nie należy się spodziewać rychłego podniesienia produkcji krajowej prawie 10-krotnie. Przy najlepszym rozwiązaniu sprawy możemy pokryć w najbliższym czasie ca 20—25% zapotrzebowania, a brakujących 75% musimy szukać specjalnie na wypadek wojny w materiałach zastępczych.

Źródła:

1. J. Miklaszewski — Lasy i leśnictwo w Polsce, rok 1928.
2. Wiadomości Polskiego Zw. Przem. Garbarzy — Nr 2, z r. 1938.

3. Gnamm — Garbstoffe und Garbmittel.
4. L. Meunier — La Tannerie.
5. M. Bergmann — Die Gerbung mit Pflanzengerbstoffen.
6. J. A. Sagoschen — dyr. techn. Fabryki Ekstr. Garb. K. Haidinger i S-ka, w Stanisławowie.
7. O. Staffa — dyr. Związku Producentów Wikliny „Wierzba“ we Lwowie.
8. Mały Rocznik Statystyczny z r. 1937.
9. Przewodnik Techniczno - Leśny.
10. Dr Schwappach — Ertragstafeln der wichtigeren Holzarten.
11. Fa „Quebracho“, Warszawa.

Inż. W. WOŹNIAKIEWICZ
Radom

Ługi pocelulozowe jako środki zastępcze do garbowania

Drewno surowe składa się z celulozy i ligniny.

Celuloza posiada ogólny wzór $(C_6H_{10}O_5)n$; jest to węglowodan wyższego rzędu o bardzo dużej cząsteczce, gdzie n oznacza liczbę polimeryzacji dotychczas nieznaną.

Lignina według niektórych uczonych połączona jest z celulozą mechanicznie, według Klasona i Höglunda — chemicznie; ta ostatnia teoria nie ulega już obecnie wątpliwości.

Budowa ligniny nie jest jeszcze bliżej znana. Połączenia, jakie zachodzić mogą między celulozą a ligniną są różne:

1) typu eterowego (— O —), gdzie grupa fenolowa ligniny łączy się z grupą OH celulozy;

2) typu acetalowego $\left(-CH < \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix}\right)$ gdzie grupa karbonilowa ligniny łączy się z hydroksylami cukrów lub celulozy względnie na odwrót.

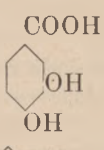
Stwierdzono, że lignina:

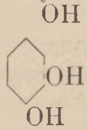
1) nie jest związkiem jednorodnym ale mieszaniną;

2) zawiera grupy acetylowe CH_3CO— i formylowe HCO—, które łatwo się odszczepiają, dając kwasy octowy i mrówkowy;

3) zawiera grupy hydroksylowe łatwo dające się metylować i acetylować; część tych grup ma charakter łańcuchowy a część pierścieniowy;

4) posiada budowę podobną do garbników, co udowodniono za pomocą prażenia jej z ługami bez dostępu powietrza, przy czym jako produkty rozkładu otrzymano:

kwas protokatechowy 

i pyrokatechinę 

5) jest bardzo odporna na działanie hydrolityczne, jest nierozpuszczalna w wodzie, bardzo odporna na gnicie, przy próchnieniu drzewa przechodzi w kwasy humusowe;

6) przy suchej destylacji daje około 34% fenoli.

Klason rozróżnia 2 gatunki ligniny:

1) α — która zawiera grupę akroleinową —CH = CH.CH = O i stanowi 63% całości;

2) β — która zawiera grupę akrylową —CH = CH.COOH i stanowi 37% całości.

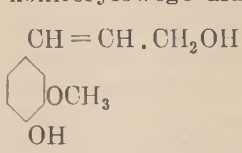
Według Freudenberga lignina posiada bardzo mało podwójnych wiązań, co zresztą potwierdził Fuks, którego wyniki pracy nad budową ligniny można uważać za najbardziej interesujące i prawdziwe. Fuks podał bardzo zawiły wzór budowy ligniny, trzonem którego są 4 skondensowane pierścienie tzw. jądro pyrenowe. Dla otrzymania celulozy z drewna poddaje się je wrzeniu 9 — 13 godzin pod ciśnieniem w kotłach przy temperaturze 130° — 145° C, działając kwaśnymi siarczynami wapnia względnie wolnym dwutlenkiem siarki, przy czym następuje oddzielenie celulozy od ligniny.

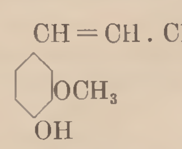
Rozpuszczenie ligniny następuje dopiero po 9—10 godzinach; równocześnie z tym przechodzi do roztworu cukier, co dowodzi, że wchodzi on w skład ligniny, względnie że istnieje chemiczne połączenie między ligniną a hemicelulozą.

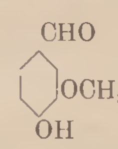
Im dłużej się gotuje, im wyższa temperatura, im więcej wolnego dwutlenku siarki — tym celuloza jest bardziej czysta, wolna od domieszek ligniny, bardziej miękka i delikatna. Zależnie od warunków warzenia rozróżnia się celulozę o różnym stopniu czystości.

Przy otrzymaniu celulozy w warnikach pod wpływem dwutlenku siarki zachodzi nie tylko zwykłe rozpuszczenie ligniny, ale i daleko idący rozkład chemiczny.

Według Klasona o budowie ligniny można sądzić na zasadzie ługów pocelulozowych otrzymanych z niej, które są podobne do alkoholu koniferylowego aldehydu koniferylowego i waniliny







w tym sensie, że są to związki posiadające:

1. strukturę pierścieniową, chociaż według Freudenberga istnieje przewaga budowy łańcuchowej,
2. podwójne wiązanie etylenowe (—CH = CH—),
3. grupy aldehydowe (—CHO),
4. grupy metoksylowe $(-OCH_3)$, które w ligninie naturalnej dochodzą do 22%.

W czasie gotowania drzewa kwas siarkawy łączy się trwale z ligniną w miejscu podwójnych wiązań etylenowych w myśl reakcji:

$$(CH = CH -) + (H_2SO_3) \rightleftarrows (- CH_2 . CH . SO_3H -)$$

W nowym związku nie można już wykryć dwutlenku siarki zwykłymi metodami, gdyż powstaje grupa sulfonowa.

Równocześnie kwas siarkawy tworzy nietrwałe połączenie z wolną grupą aldehydową w myśl reakcji:

$$-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2SO_3 \rightleftarrows -C\begin{matrix}\diagup OH \\ -OSO_2H \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Związek ten jest podobny do hydrosulfitu otrzymanego przez działanie dwutlenku siarki na formalinę.

Odnośnie istnienia w ługu pocelulozowym grupy sulfonowej osobiście mam zastrzeżenie ze względu na małe powinowactwo ługu do skóry surowej. Gdyby grupy te istniały, należałoby się spodziewać analogicznego oddziaływania ich na skórę jak i garbników syntetycznych, które posiadając owe grupy, działają na skórę szybko i silnie garbująco. Podobnie aktywnie zachowują się grupy sulfonowe w barwnikach kwaśnych i tłuszczach sulfonowanych.

Według Klasona w ługu istnieją 2 rodzaje kwasów sulfoligninowych:

1) α — kwas sulfoligninowy wytrącalny pod wpływem β — naftylaminy,

2) β — kwas sulfoligninowy nie wytrącalny pod wpływem β — naftylaminy,

zawierający grupę karboksylową (— COOH).

Na tej też podstawie dzieli on ligninę w drewnie na α i β produkt.

Przeciwko temu punktowi widzenia wystąpił Högglund twierdząc, że gdyby tak było, to istniałaby stała równowaga pomiędzy α i β produktem, nieulegająca warunkom wrzenia, poza tym w β kwasie ligninowym, jak twierdzi stanowczo, grupa karboksylowa nie występuje.

Badając α i β sulfoligninowy kwas Högglund stwierdził, że produkt α zawiera więcej siarki i grup metoksylowych (— OCH_3 —), a zdolność wytrącania pod wpływem β — naftylaminy przypisuje jedynie temu, że α produkt posiada większy ciężar cząsteczkowy. W czasie wrzenia związek α przechodzi w β, spada jego ciężar cząsteczkowy i grupy metoksylowe odszczepiając się dają odpowiedni równoważnik dla alkoholu metylowego.

Siarka w ługach istnieje w różnej postaci jako: 1) siarczyny i kwaśne siarczyny, 2) siarczany, 3) łatwo oddzielająca się grupa — OSO_2H przyczepiona do aldehydowej (połączenie aldehydowo - siarczynowe), 4) silnie związana z ługiem jako grupa sulfonowa — SO_3H.

Pod wpływem kwasów połączenia aldehydowo - siarczynowe są trwałe, pod wpływem zaś ługów rozpadają się.

Ponieważ garbowanie odbywa się w ośrodku kwaśnym przy pH = 3 — 5, dlatego też podwójne wiązanie karbonilowych grup (aldehydowej — CHO i ketonowej — CO —), które mogą oddziaływać garbująco wobec wysycenia ich grupą — OSO_2H jest nieczynne i dlatego przy oczyszczaniu ługów pocelulozowych należy dążyć do desulfuracji tych grup.

Rosyjscy specjaliści Reznik i Lewanidow radzą w tym celu przepuszczać przez roztwór powietrze, co według mego zdania nie może prowadzić do celu, gdyż o ile w ogóle istnieją grupy karbonilowe, równocześnie następuje ich utlenienie.

Poniżej przytoczone są dane dla ługu z dzieła L. J. Reznik - Sulfitcielulozyjne extrakty:

Tabela 1.

Czas gotowania w godz.	Fabryka	Twardość wg Bjerkmana	PH	SO_2 w % połączony z gr. aldeh.	SO_2 w % połączony ze związ. mineral.	SO_2 w % z grupy sulfon.	Cukier w %
9	Sokół	144	4,02	0,7	0,2	0,132	0,701
10,5	"	110	4,85	—	—	0,230	0,884
13,0	"	56,4	2,00	0,2	0,02	0,460	1,350

Reznik przy tworzeniu się garbnika w zależności od stopnia twardości ługu nic nie mówi o zdolności wiążącej tegoż w stosunku do skóry i metodzie oznaczenia.

Moim zdaniem, o ile jest słuszne twierdzenie Klasona o występowaniu w ligninie podwójnych wiązań etylenowych — CH = CH —, grup aldehydowych — CHO należałoby sądzić, że najlepsze ługi dla celów garbarskich byłyby o średnim okresie gotowania; ich cząsteczka byłaby jeszcze wystarczająco duża, miałyby dużą wiskozę, co w połączeniu z istnieniem podwójnych wiązań prowadziłoby do dużej zdolności garbującej. W miarę zaś posuwającego się rozkładu hydrolizy, zmniejszenia cząsteczki, zanikania podwójnych wiązań — zdolność garbująca będzie mniejsza.

Rozumowanie moje oparte jest na tej zasadzie, że o ile tzw. sulfitacja (siarczynowanie) trudno rozpuszczalnych garbników dodatnio wpływa na ich cechy przy zachowaniu odpowiednich norm, to jednak przy daleko posuniętej reakcji (czas, temperatura, ilość dwutlenku siarki) zawartość garbnika będzie wybitnie maleć. Im dłużej się gotuje tym lepszą otrzymuje się celulozę, ale gorsze ługi. Chcąc więc, aby był wilk syty i owca cała, należałoby zrewidować w imię interesów gospodarki społecznej dotychczasowy sposób warzenia i przewidzieć próby z podwójną wymianą cieczy, używając każdą z nich do dwu warników w ten sposób, aby ług z pierwszego kotła po doprowadzeniu rozgotowania do żądanego stopnia usunąć, a na jego miejsce dać świeży roztwór kwaśnych siarczynów i gotować dalej aż do uzyskania celulozy o zadawalniającej czystości; oddzielony zaś ług użyć do gotowania wstępnego w następnym warniku.

Po wydzieleniu włókien celulozy od ługu następuje jego oczyszczanie.

Według Klasona na 1 tonę absolutnie suchej celulozy miękkiej przypada w ługach:

ligniny	644,0 kg
węglowodanów	311,0 „
białka	15,0 „
smoły i tłuszczu	73,0 „
dwutlenku siarki związ. z ligniną	235,0 „
tlenku wapnia związ. z kw. sulfoligninowym	102,0 „
Razem	1 380,5 kg

Metodą oczyszczania ługów nie będę się zajmował w ramach dzisiejszego referatu; stwierdzę tylko, że sposób oczyszczania ich od związków mineralnych jak również sposób podgęszczania wywiera duży wpływ na jakość i cechy jako garbników.

Zastosowanie ługów pocelulozowych oczyszczonych dla celów garbarskich datuje się mniej więcej od roku 1910, najpierw w Niemczech do obciążania skór podeszwowych, a obecnie stosuje się pra-

wie wszędzie nie tylko do obciążania, ale już i do garbowania, przy czym w tym ostatnim kierunku najwięcej zasług w opracowaniu metod pracy położyły Stany Zjednoczone A. P. a następnie Rosja Sowiecka, która pomimo olbrzymich terenów leśnych (dąb, świerk i inne) posiada brak naturalnych garbników i zmuszona była je sprowadzać z zagranicy.

Kwestia wprowadzenia ługów pocelulozowych do garbarstwa dotychczas napotykała na poważne trudności, z następujących przyczyn:

1) Konserwatyzm garbarzy, którzy twierdzili, że skórę można wygarbować tylko garbnikiem dębowym lub innym szlachetnym jak np. waloneą — z uprzedzeniem odnosił się do wszelkich inowacyj. Nawet garbnik quebracho, który dziś jest powszechnie używany do niedawna uważany był jako niezdatny do użycia.

2) Brak było zainteresowania samego przemysłu celulozowego dla zbadania i wykorzystania ługów, oczyszczanie których może się nawet dawniej nie kalkulowało.

3) Ługi pocelulozowe dotychczas nie były należycie oczyszczane z nadmiaru soli mineralnych, a przeważnie ze szkodliwych soli wapiennych.

Warunki, jakim powinny odpowiadać ługi pocelulozowe zdatne do garbowania są następujące:

1) Łatwość rozpuszczania przy zachowaniu dużego ciężaru cząsteczkowego. Im dłużej celuloza pozostaje w warnikach pod wpływem dwutlenku siarki i w wyższej temperaturze, jak również dłużej trwa oczyszczanie i podgęszczanie ługu — tym silniej związki garbujące ulegają rozkładowi na bardziej proste, ich ciężar cząsteczkowy staje się mniejszy, następuje ich dekompozycja i zanik zdolności garbujących.

2) Zdolność łączenia i rozpuszczania bez jakichkolwiek osadów garbnika roślinnego, z którym przeważnie używane są one wspólnie do garbowania;

3) Odporność na wilgoć; w przeciwnym razie skóra wygarbowana jest hygroskopijna;

4) Wysoka zawartość związków garbujących, która w produkcie stałym winna wynosić około 40%;

5) Mała zawartość soli mineralnych, w przeciwnym razie wykrystalizowują one na gotowej skórze, dając niepożądane naloty.

6 Mała zawartość soli wapiennych nie dochodząca do 1% tlenku wapnia. W przeciwnym razie przy zmieszaniu ługów pocelulozowych z grabnikami roślinnymi te ostatnie wytrącają się pod wpływem soli wapiennych; powstały osad blokuje pory, prowadzące do środka skóry i utrudnia garbowanie, przy czym towar otrzymuje nierówny, plamisty kolor.

7) Brak połączeń żelaza, w przeciwnym razie przy zmieszaniu z garbnikami roślinnymi występuje pociemnienie garbnic i skóry.

W Polsce narazie jedna tylko fabryka „Kluczewska Fabryka Papieru i Celulozy" produkuje od 1935 r. ługi pocelulozowe. Fabryka ta nie zrażając się początkowymi trudnościami zmieniła sposób oczyszczania ługu i dziś już produkuje produkt o zadawalniającej jakości, który w niedługim czasie będzie mógł być wprowadzony do garbarstwa. Na razie produkcja ługu dla celów garbarskich w Polsce właściwie nie istnieje, a zaczyna się dopiero wyłaniać.

W innych krajach jak Rosja, Niemcy, Anglia, Stany Zjednoczone stosują już ekstrakty pocelulozowe i produkcja ich przybiera na sile, gdyż, jak wykazały badania ostatnich lat, garbniki te zmieszane z roślinnymi naturalnymi dają dobrą skórę.

Dla stwierdzenia wyżej podanego badałem zdolność garbującą dwu produktów firmy Kluczewska Fabryka Papieru i Celulozy tzw.:

1) Awitan N

2) Ług P.

Wynik analizy chemicznej tych produktów jest następujący:

	Awitan N	*Ług P*
Woda	13,8 %	17,65%
Popiół	15,8 %	0,86%
Tlenek wapnia	3,75%	0,35%
Tlenek magnezu		0,25%
Substancje rozpuszczalne	100,00%	100,00%
Garbniki (wg międzynar. met.)	44,4 %	41,32%
Niegarbniki	41,8 %	41,03%
Cukier		5,6 %
pH przy 0,5° Bé	6,2	5,0

Z powyższego zestawienia widać różnicę w składzie chemicznym obu produktów. Przede wszystkim w awitanie N rzuca się w oczy duża ilość soli mineralnych i tlenku wapnia. Nie ulega kwestii, że oba ługi były inaczej oczyszczane i jak wykazały moje doświadczenia, ich zdolność garbująca jest różna.

Awitan N absolutnie nie nadaje się do żadnego stadium przerobu skór: ani do zagarbowania, ani do garbowania jako samoistny środek lub w mieszaninie z garbnikami roślinnymi, ani do obciążenia skór roślinnych, gdyż sole wapnia powodują pociemnienie skór. Przy użyciu go jako jedynego środka garbującego, skóra wychodzi zupełnie surowa i po wysuszeniu szeleści.

Jedynie pewne dodatnie zjawisko zaobserwowano przy dogarbianiu ługiem P skór niewygarbowanych awitanem N. Skóry te po wyjęciu z awitanu N, gdzie pozostały 10 dni w różnych warunkach pod względem pH — wykończono. Wynik, jak podałem wyżej, był zupełnie negatywny pomimo że ostatnia garbnica wykazywała 10° Bé. Dla próby skórę rozmoczono z powrotem i dogarbowano ługiem P przy ostatecznym stężeniu 10° Bé i wykończono. Wynik osiągnięty wprawdzie nie był zbyt zadawalniający, jednak znacznie lepszy niż poprzednio. Czy w grę wchodził tutaj tylko ług P jako lepszy środek garbujący czy też zachodziła pewna reakcja między awitanem N i ługiem P, na skutek której powstawał nowy związek o większych własnościach garbujących trudno mi na razie powiedzieć, gdyż badanie nie zostało powtórzone i sprawdzone.

Ług P przedstawia pewne wartości jako środek garbujący, jednak w porównaniu do garbników roślinnych znacznie niżej stojący.

Ług P wykazuje następujące własności:

1. Ciało stałe zbryłowane, lepkie, w kolorze ciemno - brązowym;

2. rozpuszczalność dobra bez jakichkolwiek osadów;

3. pH dla roztworu o mocy 20° Bé = 4,2; podnosi się ono do 6,5 przy rozcieńczeniu do 0,5° Bé (mniej więcej takie samo pH wykazują garbniki roślinne);

4. lepkość w porównaniu do garbników roślinnych bardzo mała; przy stężeniu 10° Bé i 30° C jest ok. 9 razy mniejsza;

5. smak słodkawo - ostry prawdopodobnie od siarki, cierpkość nieznaczna;

6. zapach cykorii; przy gotowaniu wprost jak również po dodaniu kwasu solnego nie czuć dwutlenku siarki;

7. własność garbująca wzrasta:

a) ze zmniejszeniem pH garbnic, regulowanego przy pomocy dodanej zasady lub kwasu,

b) przy odpowiednio spreparowanym ługu,

c) po uprzednim przygotowaniu skór jak piklowanie solami glinu lub zagarbowanie formaliną,

d) przy dodaniu do ługu garbnika naturalnego.

8. Szybko przenika w głąb skóry; ok. 6 razy prędzej aniżeli garbnik roślinny.

Zachowanie się skóry w trakcie garbowania i po garbowaniu jest następujące:

1. liczko lekko się ściąga;
2. skóra lekko pęcznieje;
3. z czasem w miarę zagarbienia mizdra i lico pod rysą paznokcia stają się bardziej suche z widoczną włóknistą strukturą;
4. ług przenika skórę cielęcą do 3 mm grubości przy spokojnym garbowaniu w kadziach w ciągu 3-ch dni;
5. przyjmuje mało tłuszczu specjalnie naturalnego, który po posmarowaniu zostaje na wierzchu;
6. w trakcie suszenia zwija się na brzegach i kurczy;
7. wymaga dużej obróbki mechanicznej dla zmiękczenia;
8. jest jaśniejsza niż po roślinnym pyrokatechinowym garbniku.

Skóry spiklowane roztworem soli glinowej lub zgarbowane formaliną i dogarbowane ługiem są lepsze, a garbowane mieszanką ługu P i garbnika roślinnego w stosunku do czynnego garbnika 2:1 prawie niczem się nie różnią od garbowanych czysto roślinnie.

Badania moje nad użytecznością ługu P jako garbnika nie są ukończone jeszcze; wyniki jednak dotychczas osiągnięte przeze mnie a wykonane w garbarni „Krokodyl" w Radomiu pozwalają na optymizm i każą przypuszczać, że ługi pocelulozowe w niedalekiej przyszłości będą służyć jako pomocnicze środki przy garbowaniu roślinnym.

Okoliczności przemawiające za wprowadzeniem ługów pocelulozowych do garbowania w Polsce są następujące:

1. Brak krajowych garbników naturalnych zmusza do szukania środków zastępczych.

2. Mała i niewystarczająca ilość garbnika w naszych korach świerkowej i dębowej (ok. 10%) w porównaniu do zawartości w quebracho (25%) w owocach jak myrobalany (45%), jak również trudne warunki transportowe, podrażające ceny garbnika roślinnego zmuszają do uzupełnienia zapotrzebowania przy pomocy tańszego garbnika, a mianowicie ługów pocelulozowych.

3. Do Polski według Wiadomości Polskiego Związku Przemysłowców Garbarzy Nr 2 z roku 1938 importowano w roku 1937 ekstraktów i materiałów garbarskich roślinnych wartości 8 050 000 złotych, a poza tym garbników syntetycznych i ługów pocelulozowych wartości 126 000 złotych. Import ekstraktów roślinnych możnaby zmniejszyć w najbliższych 5 latach o ca 25%, wprowadzając na ich miejsce stopniowo ekstrakty pocelulozowe.

4. Zużycie krajowych garbników roślinnych stanowi zaledwie ok. 13,6% całkowitego zapotrzebowania.

5. Produkcja celulozy siarczynowej w Polsce według Małego Rocznika Statystycznego za rok 1936 wynosiła 65 000 ton. Przy tej ilości można otrzymać takąż samą — ługów pocelulozowych oczyszczonych o konsystencji stałej przy zawartości 35—40% garbnika. Licząc 200 zł za 1 tonę, wartość wytworzonych i oczyszczonych ługów wynosiłaby 13 000 000 zł. Dotychczas ługi są uciążliwym odpadkiem dla fabryk.

6. W razie wojny Polska może być pozbawiona dowozu ekstraktów zagranicznych, a przy pomocy dzisiaj stojących do dyspozycji surowców krajowych (garbnik dębowy i świerkowy) nie będzie można zaspokoić potrzeb ludności cywilnej i wojska w skórę podeszwową, blankową i juchtową.

Dr J. JANICKI
Poznań, Zakład Technologii
Rolnej

Przyspieszone garbowanie skór podeszwowych garbnikami krajowymi[1])

W ostatnich czasach dokonuje się przewrót w sposobach garbowania skór, zwłaszcza skór podeszwowych. Istnieje mianowicie dążność zastąpienia garbowania powolnego, tzw. „dołowego" trwającego od 3 — 12 miesięcy, garbowaniem przyspieszonym, trwającym od 10 dni do 2 miesięcy. Do niedawna utrzymywało się mniemanie, że skóry garbowane systemem przyspieszonym są mniej wartościowe. Dopiero badania A. Küntzel'a dowiodły, że skóry podeszwowe, garbowane systemem przyspieszonym ok. 16 dni, w niczym prawie nie ustępują skórom, garbowanym systemem powolnym w dołach, ok. 3 miesiące. A. Küntzel znalazł jedynie nieco zmniejszoną wytrzymałość na rozerwanie u skór garbowanych systemem przyspieszonym. Badania angielskiego laboratorium B. L. M. R. A. wykazały, że skóry garbowane systemem przyspieszonym są nawet lepsze, niż garbowane systemem powolnym.

Istnieją różne sposoby przyspieszenia procesu garbowania, które można podzielić na pięć zasadniczych grup:

1. Przyspieszenie garbowania przez odwodnienie skóry białej acetonem, alkoholem lub też naftą.

2. Przyspieszenie garbowania przez zmianę pH roztworu garbnika (kąpieli garbującej) przez dodanie ługu lub kwasu względnie roztworów buforują-

[1]) Streszczenie referatu.

cych takich jak: Na — Metafosforan i Na — Pyrofosforan.

3. Przyspieszenie garbowania przez stosowanie próżni względnie ciśnienia, dalej stosowanie prądu elektrycznego lub też kombinowanie kilku z powyższych zabiegów.

4. Przyspieszenie garbowania przez dodatek skrobii, dekstryn względnie olejów sulfonowanych do roztworu garbnika.

5. Przyspieszenie garbowania przez przedgarbowanie skór aldehydem mrówkowym względnie innymi związkami chemicznymi (garbnikami syntetycznymi).

Problem szybkiego garbowania skór garbnikami roślinnymi jest bardzo ważny nie tylko ze względów gospodarczych, lecz także z punktu widzenia podniesienia obronności kraju.

Względy te skłoniły nas do zajęcia się zagadnieniem szybkiego garbowania skóry przy użyciu garbników pochodzenia wyłącznie krajowego. Ponieważ największe trudności nastręcza właśnie szybkie garbowanie skór podeszwowych, przeto postanowiliśmy nimi przede wszystkim się zająć. Z surowców garbujących wchodzą u nas w rachubę głównie ekstrakty dębowy i świerkowy oraz ług pocelulozowy. Pierwsze dwa są wyrabiane w Polsce na dużą skalę. Posiadamy nieprzebrane bogactwa tych garbników nawet w części niewykorzystanych. Ługu pocelulozowego mamy również w dostatecznej ilości, jako produkt odpadkowy przy wyrobie celulozy. Dostosowanie zaś tego ługu do celów garbarskich (odwapnienie, odżelaźnianie oraz nastawienie odpowiedniego pH) nie przedstawia większych trudności technicznych.

Krytyczne rozpatrzenie poszczególnych propozycji na podstawie literatury wykazuje, że w naszych warunkach nadają się na razie do bliższego rozpatrzenia dwa sposoby: 1. odwodnienie skóry białej, 2. zmiana pH roztworu garbującego.

Badania wstępne pokazały, że skóry odwodnione acetonem nie wykazują po wygarbowaniu własności skóry podeszwowej, gdyż są za miękkie i bardzo rozciągliwe. Wobec tego zarzucono dalsze próby przyspieszenia garbowania przez odwodnienie skóry białej.

Badania nasze nad przyspieszonym garbowaniem skór podeszwowych garbnikami krajowymi (stałym ekstraktem dębowym oraz stałym ekstraktem świerkowym) przy pomocy regulowania pH oraz podwyższenia temperatury, dały następujące wyniki:

1. Garbowanie samym ekstraktem dębowym daje lepsze wyniki, aniżeli mieszaniną ekstraktów dębowego i świerkowego.

2. Podano wyniki garbowania w dołach ekstraktem dębowym oraz mieszaniną ekstraktów dębowego i świerkowego w ciągu 16 dni przy zmiennej koncentracji ekstraktu garbarskiego (8^0 Bé — 16^0 Bé) oraz pH = 8,0 — 3,3 w temperaturze 15 — 40^0 C.

3. Podano wyniki garbowania skóry podeszwowej w ciągu 13 dni w dołach oraz w beczkach przy użyciu ekstraktu dębowego o stałej koncentracji (14^0 Bé) przy pH = 7,0 — 6,0; pH = 7,0 — 5,0; pH = 7,0 — 4,0 oraz pH = 7,0 — 3,0 w temperaturze 15 — 40^0 C.

5. Wykazano, że skóry garbowane jak pod 2. i 3. nie różnią się zasadniczo od skór garbowanych systemem powolnym, w ciągu ok. 60 dni w zwykłej temperaturze, przy czym nie chodziło wcale o otrzymanie towaru typu handlowego, lecz o uzyskanie materiału celem oceny różnych sposobów przyspieszenia garbowania.

5. Udowodniono, że celem związania dostatecznej ilości garbnika w skórach garbowanych systemem przyspieszonym, wystarczy proces ten prowadzić przy pH 7,0 — 5,0 względnie pH 7,0 — 4,0. Garbowanie z końcową kwasowością przy pH 3,3 względnie 3,0 nie daje zasadniczo żadnych korzyści.

6. Pokazano, że przy szybkim garbowaniu nie ma zasadniczej różnicy, czy stosowano zmienną, czy też stałą koncentrację roztworu garbującego.

7. Garbowanie w beczułkach nie daje przy wyżej wymienionych sposobach garbowania żadnych większych korzyści w porównaniu z garbowaniem w dołach.

8. Garbowanie ekstraktem dębowym w temperaturze pokojowej s k ó r y n a p ę c z n i a ł e j nie prowadzi do ostatecznego przegarbowania, przy czym przy pH = 8,0 — 5,0 otrzymujemy lepsze wyniki, aniżeli przy pH = 8,0 — 3,5.

9. Dogarbowanie skór garbowanych systemem przyspieszonym ługiem pocelulozowym w zwykłej temperaturze wpływa ujemnie na ilość związanego garbnika.

Część bowiem już związanego garbnika dębowego zostaje w tych warunkach zastąpiona wymywalnymi substancjami z ługu pocelulozowego. Natomiast ługi wpływają dodatnio na chłonność oraz przepuszczalność skóry (zmniejszają znacznie chłonność i przepuszczalność) natomiast ujemnie na jej wytrzymałość na rozerwanie.

Inż. M. DAROCHA
Średnia Szkoła Chemiczno-Garbarska. Radom

Przemysł chemiczny a garbarstwo

Farbowanie skóry łączy się ściśle z jej przerobem i znane jest od czasów tak odległych jak garbowanie skóry. Początkowo używano do farbowania barwników naturalnych pochodzenia roślinnego w formie wyciągów i ekstraktów. Zupełny przewrót w farbiarstwie w ogóle wywołał w drugiej połowie XIX wieku rozwój przemysłu barwników syntetycznych.

Przemysł ten rozwijał się początkowo we Francji, Anglii i Niemczech, by następnie ogarnąć i inne państwa. W Polsce przemysł barwników syntetycznych reprezentowany był przed wojną przez dwie fabryki. Dzisiaj mamy 5 fabryk barwników, produkcja których nastawiona jest na zaopatrywanie różnych przemysłów.

Po opanowaniu początkowych trudności w ich stosowaniu, wypierają one powoli barwniki pochodzenia naturalnego, by w końcu prawie całkowicie opanować farbiarstwo.

Jeżeli chodzi o farbowanie skóry, to poza skórami glace, niektórymi skórami na rękawiczki, jak również dla skór futerkowych, gdzie używane są barwniki naturalne — stosowane są wyłącznie barwniki syntetyczne.

Podział barwników syntetycznych, które stosujemy do farbowania skóry, wyodrębnia następujące ich grupy: barwniki zasadowe, kwaśne, zaprawowe, bezpośrednie, siarkowe, wywołane i oksydacyjne.

Barwniki zasadowe stosujemy głównie do skór garbowanych roślinnie i skór nappa. Skóry chromowe można farbować tymi barwnikami w kombinacji z barwnikami kwaśnymi i bezpośrednimi lub po uprzednim zaprawieniu skór garbnikiem roślinnym. Barwniki tej grupy dają silnie kryjące, połyskujące i żywe wyfarbowanie. Ujemną jednak stroną tych wyfarbowań jest stosunkowo słabsza wytrzymałość na działanie światła niż barwników innych grup (kwaśnych i bezpośrednich). Barwniki kwaśne używane są zarówno do skór roślinnie garbowanych, jak i chromowych, a w szczególności do skór roślinnie garbowanych o uszkodzonym liczku, skór galanteryjnych, welurowych i glace. Wyfarbowania tymi barwnikami są odporniejsze na działanie światła niż zasadowymi, dlatego też tam gdzie jest wymagana duża odporność na działanie światła, jak np. dla skór służących do oprawy książek, tam stosujemy wyłącznie barwnik kwaśny. Barwniki te ciągną wgłąb włókna skórnego i wykazują zdolność całkowitego jej przefarbowania.

Barwniki zaprawowe o charakterze kwaśnym szeregu alizaryny i chromowe barwniki azowe dają wyfarbowania szczególnie odporne na działanie światła i pranie. Używane są głównie do farbowania skór służących do oprawy książek i skór na rękawiczki. Jeżeli chodzi o technikę farbowania, to farbujemy nimi podobnie jak kwaśnymi, używając ich samodzielnie lub w mieszaninie z barwnikami kwaśnymi.

Czwartą grupę barwników stanowią barwniki bezpośrednie, które używane są prawie wyłącznie do skór garbowanych chromowo i stanowią klasę barwników o największym zapotrzebowaniu przez przemysł garbarski. Barwniki tej grupy dają na skórach chromowych bardzo piękne, silnie kryjące i równomiernie wyfarbowania powierzchniowe. Również do farbowania półchromów i skór roślinnie garbowanych niektóre z tych barwników znajdują zastosowanie. W farbiarstwie skóry chromowej używa się ich również w kombinacji z barwnikami kwaśnymi, których charakter zbliżony jest bardziej do barwników bezpośrednich.

Barwniki siarkowe mają dość ograniczone zastosowanie w przemyśle skórnym. Używane są do skór garbowanych tłuszczowo, a w szczególności do skór zamszowych (irchy). Jedynie bowiem ten rodzaj skóry posiada wystarczającą odporność na działanie silnie alkalicznej kąpieli barwników siarkowych.

Również grupa barwników wywołanych posiada małe zastosowanie w farbiarstwie skóry: używane są one bowiem dzisiaj jedynie do otrzymania czerni na skórach welurowych. Duża jednak wytrzymałość tych barwników na światło i pranie otwiera im możliwości szerszego zastosowania, mimo kłopotliwej i wymagającej dłuższego czasu niż dla innych grup barwników techniki farbowania.

Ostatnią grupę barwników, a ściśle półproduktów z szeregu aromatycznych amin i aminofenoli, zwanych futraminami, stanowią barwniki oksydacyjne. Używane są one głównie do farbowania włosa. Do skór gładkich znalazły one jedynie zastosowanie do otrzymania czerni na skórach welurowych.

Omówić z kolei wypada normy, jakie stawia przemysł garbarski dla barwników używanych do farbowania skóry. Chodzi mianowicie o wytrzymałości wyfarbowań, granice których nie są tak szerokie jak dla przemysłu tekstylnego. Skórze wyfarbowanej stawia się w pierwszym rzędzie wymagania odporności przeciw: światłu, tarciu, praniu, wodzie, kwasom i alkaliom.

Na światło powinny być odporne wyfarbowania na skórach garbowanych garbnikami również wytrzymałymi na światło, a więc skóry sumakowe lub garbowane garbnikami syntetycznymi. Skóry takie przeznaczamy na galanterię i szczególnie do oprawy książek. Największą odporność dają barwniki kwaśne i zaprawowe.

Skóry meblowe i luksusowe galanteryjne muszą dawać wyfarbowania trwałe na tarcie. Odporność ta zależy nie tylko od barwników, ale również od sposobu garbowania i wykończenia skóry. Jeżeli chodzi o porównanie grup barwników, to i tu należy dać pierwszeństwo barwnikom kwaśnym.

Odporność wyfarbowania na działanie wody, wymaganą szczególnie dla skór odzieżowych osiągamy stosując kombinowane wyfarbowanie barwnikami kwaśnymi i bezpośrednimi z barwnikami zasadowymi. Wysoką jednak odporność osiąga się przez pokrycie skóry apreturą lub farbą kolodionową.

Odporność przeciw kwasom wymagana jest dla wszystkich gatunków skór farbowanych barwnikami kwaśnymi i niektórymi bezpośrednimi, ze względu na reakcję kwaśną skóry jak i dodatek wolnych kwasów do kąpieli farbującej.

Odporność na alkalia wymagana jest w wypadku tłuszczenia skór tłuszczami o reakcji alkalicznej, w przeciwnym bowiem wypadku otrzymuje się plamiste wyfarbowanie.

W końcu wypada zaznaczyć, że celem osiągnięcia jak największej ilości odcieni rozmaitych kolorów miesza się kilka barwników, otrzymując produkt handlowy niejednorodny. W tym wypadku należy zwrócić uwagę na to, żeby dobierając kolor mieszać te barwniki, które charakterem chemicznym i fizycznym są zbliżone do siebie, w przeciwnym razie wskutek różnej zdolności ciągnienia przez włókno skóry otrzymuje się plamiste wyfarbowania.

Jeżeli chodzi o gatunki skór, które poddajemy wyfarbowaniu, wówczas należałoby te skóry uszeregować w zależności od stosowanych barwników i rodzaju garbowania następująco:

1. Skóry garbowane roślinnie:

a) b l a n k i — farbuje się zasadniczo barwnikami zasadowymi. W wypadku kiedy chodzi nam o wyfarbowania odporne na światło, wówczas stosujemy barwniki kwaśne. Dla wyfarbowań silnie kryjących, odpornych na tarcie stosujemy farbowanie kombinowane barwnikami kwaśnymi i zasadowymi.

b) w a s z e t y l e k k i e i c i ę ż k i e — z przeznaczeniem na galanterię, do krycia mebli, oprawy książek itp., wyfarbowanie których powinno być odporne na światło i tarcie, a dla niektórych np. służących do oprawy książek lub skór luksusowych, dla któ-

rych wymagane jest przefarbowanie — stosowane są barwniki kwaśne w kombinacji z barwnikami zasadowymi jako nałożenie na wyfarbowanie barwnikami kwaśnymi.

2. Skóry garbowane chromowo:

a) skóry wierzchnie obuwiowe, box-calf, rindbox, dulbox. Głównie stosuje się wyfarbowanie jednokąpielowe barwnikami bezpośrednimi. W wypadku, kiedy nie chcemy użyć farb białkowych lub używamy ich jako bardzo lekkie nałożenie, a z drugiej strony chcąc uzyskać bardzo silnie kryjące wyfarbowania — stosujemy wyfarbowanie dwukąpielowe, stosując w pierwszej kąpieli głównie barwnik kwaśny lub bezpośredni z następnym tonowaniem w drugiej kąpieli barwnikiem zasadowym.

W wypadku użycia apretury kolodionowej kąpiel barwnika zasadowego odpada.

b) skóry chevreau — ze względu na wymagane większe przefarbowanie używamy do tych skór barwników kwaśnych lub jeszcze lepiej celem pogłębienia wyfarbowania — farbujemy w kombinacji barwnikami kwaśnymi i bezpośrednimi.

c) welury — zarówno obuwiowe jak i galanteryjne farbuje się barwnikami, mającymi zdolność przefarbowania, a więc przede wszystkim barwnikami kwaśnymi. Szczególne trudności przy otrzymaniu czerni na tych skórach zmuszają do użycia obok barwników kwaśnych i zasadowych również barwników naturalnych (drzewa niebieskiego). Trudności te redukujemy używając barwników wywołanych lub futramin.

d) skóry odzieżowe, wymagające przefarbowania jak i odporności na wodę i tarcie farbujemy dwukąpielowo barwnikami kwaśnymi i bezpośrednimi z następnym nałożeniem barwnika zasadowego. Szczególnie jednak dużą odporność na te czynniki osiągamy przez pokrycie skóry farbowanej apreturą lub farbą kolodionową.

3. Skóry garbowane ałunowo:

Skóry glace, rękawiczkowe i odzieżowe głównie farbuje się barwnikami naturalnymi. W ostatnich jednak czasach znalazły zastosowanie barwniki zaprawowe alizarynowe jako wysoko odporne na pranie i światło.

4. Skóry garbowane tłuszczowo (zamsze):

Ze względu na odporność tych skór na alkalia farbuje się te skóry barwnikami siarkowymi. Można je również farbować barwnikami kwaśnymi lub zaprawowymi poddając je uprzednio chromowaniu.

Ten krótki przegląd handlowych gatunków skór umożliwia zorientowanie się, jakich barwników używa przemysł garbarski i jakie stawia wymagania tym produktom w zależności od rodzaju skóry gotowej. Z kolei zajmiemy się możliwościami, jakie posiada nasz przemysł barwników syntetycznych, w zależności od zapotrzebowania dla przemysłu garbarskiego. Wg danych statystycznych produkcja roczna barwników syntetycznych wynosi ok. 1 800 ton wartości ok. 20 000 000 zł, licząc barwniki wszystkich grup, z czego ok. 50% wypada na barwniki bezpośrednie, a reszta na pozostałe grupy barwników. Do Polski przywozimy ok. 440 ton barwników na sumę ok. 10 mil. zł.

Biorąc pod uwagę produkcję skór, polski przemysł garbarski zapotrzebowuje przeciętnie ok. 70—80 tys. kg barwników rocznie. Czy to zapotrzebowanie może być pokryte przez przemysł krajowy? Jeżeli chodzi o barwniki bezpośrednie, które używane są w największej ilości przez przemysł garbarski na skóry chromowe, to należy stwierdzić, że na skutek opracowania tych barwników przez ich wytwórnie i wybór specjalnych asortymentów do farbowania skóry, jako też wydania specjalnych kart wyfarbowań (wzorników)z podaniem przepisu farbowania, przemysł nasz prawie całkowicie zaspakaja potrzeby przemysłu garbarskiego. Gorzej przedstawia się sprawa dla barwników innych grup a specjalnie zasadowych i kwaśnych, nie ze względu jednak na niższą ich jakość, tylko z powodu nie podania tych barwników przemysłowi garbarskiemu w takiej formie, w jakiej znalazły swój wyraz barwniki bezpośrednie do skór chromowych. Wyfarbowania przeprowadzone w warsztatach Szkoły Chem. Garbarskiej w Radomiu barwnikami kwaśnymi i zasadowymi firmy „Boruta" na różnych gatunkach skór dały wyniki dodatnie i stawiają je na równi z barwnikami pochodzenia zagranicznego. Nic więc nie stoi na przeszkodzie w opracowaniu kart wyfarbowań i dla pozostałych grup barwników z uwzględnieniem rodzaju wykończenia skóry.

Produkcja barwników syntetycznych nie zamyka zupełnie zainteresowania się przemysłu barwników garbarstwem. Chcę tu zwrócić uwagę na dwa produkty, produkcją których zająć się może nasz przemysł barwników, a mianowicie, na pigmenty organiczne do farb kryjących i garbniki syntetyczne.

Farby kryjące używane są dzisiaj powszechnie przez przemysł garbarski do wykończenia skór celem wyrównania koloru skóry wyfarbowanej jak również nadania połysku i podniesienia wytrzymałości barwników syntetycznych przeciw tarciu, światłu i zmywaniu. Łatwość w użyciu, dobre krycie skóry, to są dodatnie własności farb kryjących, które dały garbarstwu duży atut w nowoczesnym wykańczaniu skóry.

Farby kryjące podzielić można na:

1. farby kryjące wodno-białkowe, składające się z pigmentu, związków białkowych, plastyfikatora i wody jako rozpuszczalnika białka — to główne składniki, poza którymi dodaje się środki utrwalające, nabłyszczające i konserwujące.

2. farby nitrocelulozowe lub kolodionowe, złożone z pigmentu, bawełny kolodionowej, plastyfikatora i rozpuszczalnika organicznego dla bawełny (aceton, estry, alkohole).

Zarówno jedne jak i drugie jako ciało barwne zawierają pigment, który stanowi główny składnik farb kryjących. Jako pigmenty używane są farby ziemne, mineralne i nierozpuszczalne farby organiczne, tzw. laki. Do otrzymania pigmentów organicznych służą rozpuszczalne we wodzie barwniki syntetyczne, które wytrącamy z roztworu nierozpuszczalnymi białymi związkami jak siarczanem baru, gipsem, kaolinem, siarczanem ołowiu itp., przy czym związki te stanowią główny składnik pigmentu organicznego. Wytrącony osad po przemyciu i odsączeniu suszy się, poddaje mieleniu i sprzedaje w formie proszku. Znane są również produkty handlowe w formie pasty.

W ten sposób otrzymane pigmenty muszą być poddane jak najsubtelniejszemu i równomiernemu rozdrobnieniu, w przeciwnym wypadku nie posiadają

odpowiedniej siły krycia i pogarszają dotyk gotowej skóry.

Dalszym ważnym momentem jest nierozpuszczalność pigmentów organicznych w rozpuszczalnikach używanych w farbach kryjących, w przeciwnym razie plamią one wykończoną skórę, względnie brudzą kolor.

Pigmenty organiczne w porównaniu z mineralnymi mają ciężar właściwy mniejszy, są bardziej miękkie w kryciu i mają większy połysk, podczas gdy wytrzymałość na światło jest nieco mniejsza od wytrzymałości farb mineralnych.

Wyrób tych pigmentów stwarza dla przemysłu barwników korzystną sytuację, tak ze względu na własne produkty służące do ich wyrobu, jak i zastosowania nie tylko w przemyśle garbarskim.

Drugim produktem, którym może zająć się przemysł barwników są garbniki syntetyczne, ze względu na produkty, które jako materiały przejściowe do otrzymywania barwników mogłyby być użyte do produkcji tych garbników, choćby wymienić fenole, sulfofenole, sulfokrezole, naftalen, kwasy sulfonaftalenowe, sulfonaftole, które kondensowane z formaldehydem bądź też z innymi półproduktami dają garbniki syntetyczne. Typowy garbnik syntetyczny z szeregu neradoli otrzymany jest drogą kondensacji sulfokrezoli z formaldehydem i następnej neutralizacji produktu kondensacji ługiem sodowym do odpowiedniej kwasowości.

Produkty handlowe noszą nazwę neradol, orwodal, tamol, tanigan. Zastosowanie garbników syntetycznych do garbowania skóry dało jak wykazała praktyka bardzo dodatnie rezultaty. Głównie stosuje się te garbniki do garbowania w kombinacji z garbnikami roślinnymi. Dodatnie działanie garbników syntetycznych objawia się w tym, że podwyższają z jednej strony rozpuszczalność garbników naturalnych, a z drugiej utrudniają wytrącanie się flobafenów. Drugą dodatnią stroną kombinowanego garbowania jest obniżenie pH garbnicy, przez co szybkość wiązanie garbnika przez włókno skórne jest większa, niż przy użyciu samych garbników roślinnych. Przy użyciu garbników syntetycznych do garbnic roślinnych można zwiększyć stężenie tych ostatnich, jak również wskutek szybkiego wiązania garbnika przez włókno skóry — można czas garbowania skóry znacznie skrócić, otrzymując wytrzymałości skóry na rozerwanie wyższe niż przy garbunku czysto roślinnym. Dalej można użyć garbników syntetycznych do regulowania pH garbnic, jak również wskutek tego, że mają one zdolności rozpuszczania flobafenów — zastosować do wybielania skóry, mając tę zaletę nad innymi środkami wybielającymi, że nie niszczą zupełnie skóry. Działając wybielająco na liczko skóry i nadając jej kolor odporny na działanie światła, przygotowują skóry do jak najlepszego wyfarbowania.

Te pobieżnie wymienione zalety garbników syntetycznych otwierają dla nich drogę do polskiego przemysłu skórnego i niewątpliwie zastosowanie ich będzie miało tendencję silnie wzrastającą.

W kraju istnieje jedna fabryka w Łodzi, zaczynająca produkcję tych garbników, głównie jednak sprowadzamy je z zagranicy. Wg danych statystycznych import garbników syntetycznych wynosi ok. 50 ton wartości 120 000 zł.

Dochodząc do wniosków, jakie należałoby poruszyć w związku z omawianym tematem, wysuwają się następujące postulaty:

1. zapotrzebowanie przemysłu garbarskiego na barwniki może być całkowicie pokryte przez nasz przemysł krajowy. Należałoby jednak opracować tak jak dla skóry chromowej i inne karty wyfarbowań, uwzględniając przy tym barwniki różnych grup na różne gatunki handlowe skór;

2. przemysł barwników mógłby się zająć produkcją pigmenów organicznych i garbników syntetycznych, jako produktów mających duże zastosowanie w przemyśle garbarskim.

DYSKUSJA[1])

Dyr. Dr B. Roga (Warszawa). Ze względu na zebranie bardzo szerokie należałoby poprowadzić dyskusję z punktu widzenia samowystarczalności surowców i obronności kraju. Celem szerszego wyczerpania całego zagadnienia pożądane by było przysyłanie wniosków z krótkim uzasadnieniem również w późniejszym terminie pod adresem Sekcji względnie T. W. T.

Dyr. Inż. E. Trepka. Byłoby pożądane, aby nasza dyskusja była merytorycznie ściśle ujęta i żeby kończyła się pewnymi sugestiami.

Inż. M. Kch (Kraków): jeżeli chodzi o rośliny przyspieszające garbowanie nie ulega wątpliwości, iż garbarnie posiadają wieloletnią praktykę. Jeżeli by trzeba garbować metodami szybkimi, to potrafią to przeprowadzić, z drugiej strony ten problem został przepracowany przez pewną instytucję tutaj w Warszawie nie tylko teoretycznie, ale i praktycznie. Chciałbym zapytać p. Dra Janickiego o dwie rzeczy: w jakich kawałkach przeprowadzał te próby i z których miejsc, bo to jest sprawa zasadnicza.

Ważny jest również problem, skąd wziąć garbników roślinnych, których w Polsce, jak to wykazał p. mjr. Dąbrowski mamy 15%. Cyfry, podane przez p. Woźniakiewicza różnią się tutaj bardzo. Ta kwestia, skąd wziąć garbników roślinnych, jest kwestią decydującą.

Pragnę jeszcze zaznaczyć, iż produkty garbnikowe są produktem ubocznym przy produkcji drewna. Ilość garbnika naturalnego, czy kory świerkowej zależy od zapotrzebowania na świerk. Im poręby są większe, tym więcej mamy i świerczyny. Drzewo dębowe idzie na materiał użytkowy. Do produkcji garbników idzie tylko jego część. Również ługi pocelulozowe dla przemysłu garbarskiego są najlepsze, jeżeli pochodzą po najgorszym papierze, tekturze itp. Przemysł papierniczy nie będzie się jednak dostosowywał do garbarstwa, tylko do swego zapotrzebowania.

Również chciałbym zaznaczyć, iż sprawa garbników produkowanych w Polsce jest mylnie podana, iż w Warszawie robi się tę samą ilość co i w Stanisła-

[1]) W streszczeniu.

wowie. To nie ma nic z produkcją drzewa jako taką. Nie wiem, skąd się te cyfry wzięły. Dziwię się, iż p. inż. Woźniakiewicz nie skorzystał z pracy dr Dąbrowskiego.

Reasumując to wszystko, chcę powiedzieć, że decentralizacja kwestii garbniczej nie jest na czasie Należałoby wszystkie prace zcentralizować w jednej instytucji, mającej największe tradycje i największy kontakt z przemysłem garbarskim.

Prof. Dr W. Iwanowski: chciałbym cokolwiek rozejrzeć się w możliwościach zużytkowania odpadków dębowych i świerkowych. Nie opierałem się na danych statystycznych, ale znam produkcję tego drzewa i te rejony i widzę, jak ona rozwija się w życiu.

Przede wszystkim p. inż. W. Woźniakiewicz opierał się w produkcji świerczyny na danych z lat 20-tych; ponieważ książka wydana była w 1928 r., z natury rzeczy dane, które weszły do tej książki były z r. 1924-26. Od tego czasu wyrąb świerczyny doznał wielkich zmian w Polsce, bo o ile wówczas rąbało się świerczynę 20-letnią, dzisiaj przesunęło się w kierunku gatunków drobniejszych, bo dzisiaj świerczyna cała idzie na papierówkę. Obszarów świerczyny jest 12%, 5 razy mniej jak sośniny i cena na papierówkę jest ogromnie wysoka: w dorzeczu Niemna dochodziła do 18 zł za metr w lesie, gdy sośnina do 4,5 zł. Więc jest kolosalna różnica i dzisiaj przesuwa się cały wyrąb na korzyść sortymentów młodszych. Stąd i obrót będzie szybszy niż 100-letni; ja przypuszczam, że połowa byłaby racjonalnie oceniana.

Następnie interesuje mnie kwestia możliwości zbioru odpadków. Bo z chwilą, kiedy chcemy się oprzeć na jakichkolwiek odpadkach, to wszelkie mnożenie daje nam cyfry nieodpowiednie. Odpadki świerkowe są w lepszym położeniu, jak odpadki dębowe.

Wyrąb zaczyna się na wiosnę i zaraz się łupi korę, która jest nabywana po bardzo taniej cenie, ok. 10 groszy za pud (16 kg). Kupcy pośrednicy pilnują suchej pogody i tylko gdy ona dopisuje łupi się korę. Pomimo to bardzo dużo kory marnuje się, myślę, że i dlatego, że ceny płacone przez pośredników są bardzo niskie. — Ja patrzę na możliwości zbioru kory świerkowej optymistycznie chociażby i z tego względu, że towar świerkowy sprzedawany jest już bez kory.

Natomiast co do dębiny — jest gorzej z odpadkami. Przede wszystkim dlatego, że dębiny jest coraz mniej. W ciągu 50 lat, które obejmuję pamięcią wstecz widzę, że zanika drzewostan dębowy, ten nie w postaci zwartej, ale jako dębiny na łąkach. Zapotrzebowanie jest bardzo duże, głównie na słupki do płotów.

Przeróbkę odpadków dębowych należy więc bardziej pesymistycznie oceniać co do ilości, które mogą iść na ekstrakty, chyba że weźmie się pod uwagę fabryki parkietów, gdzie przy przeróbce są także odpadki.

Jednym słowem, jestem optymistą co do zbioru kory świerkowej, natomiast pesymistą, jeżeli chodzi o odpadki dębowe, tym bardziej, że bloki dębowe idą z korą.

P. Okirno. Chciałbym zapytać o dwie rzeczy: czy były robione badania nad odpornością gotowej skóry na nasiąkanie. Przy skórach podeszwowych jest to bardzo ważne. Stoi to w związku z konkurencją do pewnego stopnia przemysłu gumowego, bowiem guma jest więcej odporna na nasiąkanie. Następnie, czy przeprowadzono badania nad zużyciem odpadków skór. Mam na myśli stworzenie jakiegoś produktu pośredniego pomiędzy gumą a odpadkami skór. Czyby tu nie dało się przez połączenie tych dwu materiałów wytworzyć nowego gatunku, bardziej odpornego na ciecze.

Dr Janicki: kilka pytań do p. inż. Woźniakiewicza:

Na jakiej podstawie Pan twierdzi, iż β — kwas sulfoligninowy nie ma grupy karboksylowej?

Na jakiej podstawie chciałby p. prelegent dążyć do zupełnej desulfuracji tych sulfoligninowych kwasów? O ile mnie wiadomo, dzięki tym grupom otrzymuje się produkt, który jest rozpuszczalny. Gdyby usunąć grupę sulfonową, otrzymamy produkt nierozpuszczalny.

Pan podał zbyt wysokie pH.

Dalej nieścisłe jest powiedzenie, iż przez dodanie garbnika syntetycznego następuje większa szybkość wiązania garbnika na skórze. Gdyby tak było, to przez dodanie garbnika syntetycznego dochodzilibyśmy do otrzymania powolniejszego wiązania garbnika roślinnego ze skórą.

Nie godzę się z tym, iż garbnik syntetyczny mógłby być użyty do regulowania pH. To jest produkt zbyt drogi, skoro znamy znacznie tańsze środki.

Dr Namysłowski: zestawiając notatki, które porobiłem dzisiaj, dochodzę do pewnych wniosków, które nie dają powiązać się rozumowo. Bo z jednej strony p. prof. Iwanowski zaznaczył, że za korę płaci się na Wileńszczyźnie 10 gr. i ta kora musi być sucha, — z drugiej strony p. inż. Waźniakiewicz powiedział, że dostaje się 85 gr za kg 100%-go garbnika. Nie umiem sobie wytłumaczyć, jak może być mowa o produkcji w takich warunkach. Prosiłbym o wyjaśnienie.

Jeżeli chodzi o zestawienie danych przedstawionych przez p. Woźniakiewicza, widzę w tym wypadku pewne niedociągnięcia. Chciałbym poruszyć tę kwestię z tego względu, że mówimy o samowystarczalności krajowej, mówimy o tym, aby te garbniki tu robić. Tymczasem te ceny i te warunki, o których tu mówiono, tego rodzaju produkcję uniemożliwiają.

Inż. Br. Giziński: z tych ogólnych referatów wynika, że sprawa skór najgorzej się przedstawia w dziale skór podeszwowych. Tutaj również pewne namiastki dałoby się zastosować. Stosujemy już podeszwy gumowe, a ostatnio zaczyna się stosować związki polistyrolowe, które posiadają cechy elastyczności i szereg innych zalet, np. nie rozpuszczają się w tłuszczach i nie przesiąkają w wodzie.

Jeżeli chodzi o garbniki syntetyczne, to chciałbym się zapytać, jaki jest procentowy udział tych produktów w stosunku do roślinnych, aby otrzymać najlepszy efekt garbniczy. Bo jeżeli powiedziano tu, że importuje się za 120 000 zł garbnika syntetycznego, to jest za mała kwota, aby pomyśleć a uruchomieniu przemysłu własnego. Zdaję sobie sprawę, że obecnie trzymamy się dolnej granicy garbnika, natomiast gdybyśmy określili górną granicę, zwiększyłoby się zapotrzebowanie garbnika i zdolność przemysłowa stałaby się również większa.

Inż. Domański: co do kwestii polistyrolowej, to jest to kwestia wyrobu mas plastycznych, która jest

dość trudna. Są to najnowsze wyroby. Na to przepisów jeszcze nie mamy i nie wiadomo, czyby licencje udało się w tych sprawach uzyskać.

Prof. Dr W. Iwanowski: poruszam sprawę zjawiska, że niektórych surowców Polska posiada za dużo, a jednocześnie sprowadza je z zagranicy. Ja może jestem pesymistą, ale twierdzę, że najsłabszym działem życia ekonomicznego w Polsce jest handel. To dotyczy bardzo wielu dziedzin, szczególnie handlu produktami rolniczymi, jak np. kora. Dla mnie jest zupełnie jasne, że kora będzie marnowała się w jednym miejscu w Polsce, a trzeba będzie ją importować w drugim miejscu z zagranicy.

Inż. M. Keh: p. Dr Namysłowski podniósł kwestię nierentowności zbierania kory. Otóż na Wileńszczyźnie mamy duże ilości kory, ale ona ginie, jak powiedział p. Dr Namysłowski. Największy zbiór kory świerkowej mamy w Lasach Państwowych właśnie na Wileńszczyźnie. Przewóz kolejami za drogi, aby można było wszystko wykorzystać.

Dr Namysłowski: chciałem wyjaśnić kwestię poboru kory z Lasów Państwowych. Przeprowadzaliśmy badania, mając zamiar pobudować odpowiednią fabrykację. Zwróciliśmy się do Lasów Państwowych i do lasów ks. Pszczyńskiego i otrzymaliśmy odpowiedź odmowną.

Zagadnienie otrzymywania garbników na drodze wykorzystania kory, czy drobnych odpadków jest dość utrudnione z powodu nie rozwiązania zagadnienia zbierania drobnych odpadków i kory świerkowej. Brak jest odpowiednich magazynów. Kora świerkowa leży w zimie na deszczu, garbnik jest wymywany i taka kora jest do niczego. Chodzi o odpowiednie zorganizowanie zbierania i magazynowania, jak również chodzi tu o frachty kolejowe. Podnoszę to dlatego, iż mając duże ilości kory w Polsce, sprowadzać ją musimy z zagranicy. Moment zasadniczy leży w tym, iż nie mamy możności przewiezienia tego surowca, bo rzek spławnych nie mamy, a kolejami nie opłaca się przewozić. Należy więc tę sprawę odpowiednio zorganizować i postawić.

Jeżeli nam zależy na odpowiednim ujęciu, na rozwiązaniu tego zagadnienia, to tutaj z p. prof. Iwanowskim zgadzam się całkowicie, że p. inż. Woźniakiewicz jednak podał w referacie cyfry trochę teoretyczne. Tu chodzi także o rozwiązanie zagadnienia transportu tego surowca do fabryk i zbierania go. Jeżeli to zostanie rozwiązane, wtedy nastąpi automatycznie rozwiązanie sprawy garbnika.

Jeden z referentów podkreślił, że płaci się 85 gr za 1 kg 100%-owego garbnika. Tymczasem cena garbnika dębowego 65%-owego waha się obecnie od 98 gr do 1,25 zł. Są to rzeczy, które trzeba wyjaśnić.

Ja mam wrażenie, że jeżeli mamy rozwiązać to zagadnienie, jeżeli ono ma ruszyć, to właśnie dzisiaj, na takim zebraniu, bo nam zależy na tym, abyśmy mogli te rzeczy rozbudować, ale musimy mieć możność szczerego wypowiedzenia się, bez ograniczania czasu dyskusji.

Przewodniczący: proszę, aby Pan te uwagi skonstruował na piśmie.

Inż. M. Keh: Przedmówca rozróżnia cenę garbnika dębowego i garbnika świerkowego. W garbniku 100%-owym świerkowym cena się kształtuje ok. 80 gr, w garbniku dębowym będzie się kształtowała 1,50 do 1,60 zł. Najlepiej byłoby te sprawy zcentralizować, aby problemy, które są już rozwiązane, nie były na nowo przepracowywane. Jestem zdania, żeby te problemy z punktu widzenia obronności i samowystarczalności zcentralizować trzeba przede wszystkim w Warszawie, która ma tradycję stykania się z przemysłem praktycznie.

Inż. Woźniakiewicz: w zapytaniu do Dr Janickiego chciałbym jedną sprawę wyjaśnić. Podałem, iż najwięcej skór zostało wykonanych przy pH 6—9. Bynajmniej nie mówiłem, iż to jest najlepsze dla danego typu skóry.

Prof. Dr W. Iwanowski: Chciałbym skończyć z korą świerkową. Przy sprzedaży na papierówkę kora należy do pośrednika. Jest w Polsce 1—2 pośredników finansowanych przez banki gdańskie, przez fabrykę celulozy, ci w zimie zadatkują i w marcu i kwietniu przystępują do rąbania.

Najlepsza gospodarka jest jeszcze w Lasach Państwowych. Kora pozostaje dla Lasów i później jest sprzedawana do fabryki ekstraktów. Toby był praktycznie jedyny sposób do uzyskania pewnej ilości kory dla fabryki ekstraktów.

Prof. Dr Dominik: p. inż. Woźniakiewicz poruszył tu sprawę, iż najwyższą wydajność garbnika z ha dałoby się uzyskać z kory wierzbiny, znacznie więcej niż z kory świerkowej, czy dębowej. W dyskusji sprawy tej nikt nie dotknął. O ile więc przemysł garbarski u nas interesuje się tą korą wierzbową, czy były robione próby, aby większą ilość tej kory wyprodukować dla przemysłu garbarskiego. Jeżeli weźmiemy stosunki zagraniczne — zresztą bliżej się tą sprawą nie interesowałem — cena za korę wierzbową jest mniej więcej taka sama, co i za dębową, wyższa od ceny za korę świerkową. Dla nas byłoby ważne wyjaśnienie tej sprawy, czy i w jakich warunkach można liczyć na większą ilość tej kory, czy byłoby zapotrzebowanie na nią ze strony przemysłu garbnikowego.

P. Sowadski: bezwzględnie jednym z najważniejszych zagadnień nie bezpośrednio technicznej wartości jest zagadnienie surowców. Dwa lata temu, w Ministerstwie Przemysłu i Handlu w Podkomisji Surowców dostatecznie obszernie i jasno wyjaśniono tę sprawę, jednak realizacja w każdym wypadku napotyka na kolosalne trudności. Ta poprawa idzie, ale idzie bezwarunkowo za wolno. I w tym względzie zarówno ze strony sfer zainteresowanego przemysłu, jak i ze strony miarodajnych czynników jest zbytnia lękliwość i zbyt nieśmiałe postępowanie. A zważmy jednak, że surowce garbarskie przedstawiają bardzo poważne sumy, ok. 75 milionów złotych, tak że deficyt coroczny przechodzi w milionowe sumy. I Towarzystwo, przedstawiając sprawę i ludzie zajmujący się tym zagadnieniem podkreślali i zwracali uwagę, iż szłoby na rękę, aby to zagadnienie szybciej realizowało się i weszło w życie. Tym bardziej, że widzimy, iż odpowiedni fachowcy są, umiejętność jest, trzeba tylko pewnych ułatwień, skoordynowania akcji, oddania jej w ręce właściwych czynników, związania z innymi działami gospodarki, modernizacją rzeźni itp. Zagadnienie, jak widzimy z obszernej i wyczerpującej dyskusji, nie jest tak proste, jak się wydaje i jest pożądane, aby w dalszym ciągu było poważnie rozpatrywane.

Weźmy całe zagadnienie uzbrojenia przemysłu garbarskiego. Widzimy, że i w tym względzie zarówno czynniki garbarskie jak i miarodajne lekceważą tę sprawę: widzimy lękliwość w powstaniu

szkoły garbarskiej w Radomiu, lękliwość w wytwarzaniu aparatu technicznego, bez którego nowoczesny przemysł istnieć nie może, ani nie może wyczerpać wszystkich możliwości gospodarczych w kraju. Byłoby pożądane, aby więcej ryzykowne posunięcia nastąpiły, tym bardziej, że jak widzimy z rozwoju nauk technicznych ostatniego stulecia, to się stokrotnie opłaci.

Co się tyczy zagadnienia konkurencji kauczuku i skóry, to jest zagadnienie, którego teoretycznie się nie rozwiąże. To zagadnienie ostro się zarysowało w 1927 r., kiedy skóry poszły w górę i kauczuk stał się konkurencyjny. To zagadnienie rozstrzygnięte będzie w ciągu lat, w miarę jak produkcja kauczuku będzie się rozwijała. Ale mam wrażenie, że w każdym razie należy przemysł garbarski, który zużywa surowców za 60—80 milionów zł., uzbroić w warunki techniczne.

Co się tyczy przemówienia p. inż. Woźniakiewicza, zalecałbym ostrożność co do zbyt daleko idących wniosków, że jesteśmy samowystarczalni w garbnikach. Jeżeli weźmiemy wartość skór i wartość garbników, widzimy, że jest to niewspółmierne. I ja uważam, że należy wstrzymać się z zamknięciem granic przed wszelkim dopływem garbników. Te dążenia są, mianowicie handlowe firmy dążą, aby nie odrazu interwencja czynników zainteresowanych nie dopuszczała dostępu garbników zagranicznych.

Inż. Szymankiewicz: ja powrócę do ługów celulozowych. Pan referent wskazał, iż ługi celulozowe nie są wykorzystywane i stosowane. Podał projekt dwóch faz przy produkcji celulozy. Pierwsza faza ogranicza się do wykorzystywania ługów pocelulozowych dla przemysłu garbarskiego. Okazuje się, że do niedawna żadna z fabryk nie zwróciła uwagi na produkcję odpadkową, jaką są ługi pocelulozowe, a to dla tej prostej przyczyny, iż nie przedstawiało to dotychczas żadnej wartości dla danej fabryki. Prawodawca dopiero musi zmusić do chwytania tego produktu, a nie spuszczania go do rzeki. Teraz druga faza produkcji celulozy. Stosowanie dwóch warników o tyle jest trudne do wykorzystania, że dziś fabryki celulozy mają przeważnie tylko produkcję w jednym warniku, są one bardzo konserwatywne, mają mało chemików, stosują przeważnie metody mechaniczne. Pewne dziedziny produkcji objęła całkowicie mechanizacja. Chcę zwrócić uwagę, iż prawodawstwo może wpłynąć na wykorzystanie pewnych produktów, które obecnie niszczeją.

Prof. Dr W. Iwanowski: zagadnienie ługów celulozowych i garbnikowych jest sprawą palącą nie tylko u nas, ale i na całym świecie. Od jak dawna powstał przemysł celulozowy, od tak dawna zagadnienie ługów celulozowych jest palące. Ile tych ługów produkować można? Z cyfr, jakie słyszałem, Polska może spożyć 12 000 ton garbnika. Przemysł garbarski zużywa 10% ługów pocelulozowych, — tak jest w Niemczech — zatem możnaby ich zużyć ok. 1 200 t.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę np. Włocławską Fabrykę (250 ton celulozy dziennie), to ona mogłaby sama zaspokoić zagadnienie pokrycia garbnika całej Polski. Poza tym są Klucze, Czułów i inne, tak że kwestię garbnika załatwia minimalny odsetek ługów pocelulozowych. Inna rzecz, czy rozwiązanie przeróbki ługów pocelulozowych rozwiąże sprawę garbnika, bo pierwszym etapem jest odparowanie garbnika, ciężka rzecz, wymagająca aparatury, która musi być ze stali nierdzewnej, następnym — odpopielanie ługów. To będą pierwsze operacje. Jeżeli rozwinie się jakakolwiek przeróbka ługów pocelulozowych, a nie ich niszczenie, to fabrykacja garbnika będzie bardziej rentująca aniżeli dzisiaj.

P. Feingold: jestem współpracownikiem Warszawskiej Fabryki Ekstraktów Garbarskich, występuję w nieobecności kierownika Fabryki.

Moje uwagi może wyjaśnią niektóre sprzeczności. Otóż dzisiejsze zebranie było głównie poświęcone zagadnieniu garbników i ekstraktów garbarskich. Przede wszystkim powiem, że sedno zagadnienia leży nie w braku surowców i nie w braku możliwości nabycia ich, ale w tym, że nie ma zbytu dla garbników i ekstraktów krajowych.

Jeżeli chodzi o surowce podane przez p. inż. Woźniakiewicza, to te dane nie są zbyt optymistyczne. Jeżeli chodzi o korę świerkową, jest jej tyle, że można produkować 4 000—5 000 ton garbnika. Dlatego nie są optymistyczne, bo tyle garbnika świerkowego ani w postaci kloców ani w postaci ekstraktów nigdy w Polsce nie potrzeba. Garbnik świerkowy jest głównie domieszką do garbnika głównego, jakim jest garbnik dębowy. Jeżeli chodzi o dane dotyczące dębu, to p. inż. Woźniakiewicz skromnie podał powierzchnię drzewostanu w Polsce. Wymienił 4 województwa, gdzie zdaniem p. inż. Woźniakiewicza opłaca się produkować, województwo warszawskie, lubelskie, wołyńskie i tarnopolskie. Słusznie, bo tam drzewa jest najwięcej. Ale jako pracownik fabryki ekstraktów polskich od kilkunastu lat i znający zagadnienie od chwili powstania go w Polsce niepodległej, śmiem oświadczyć, że nie dalej jak w styczniu firma nasza zakupiła w województwie białostockim 20 000 ton drzewa dębowego. A więc województwo, które nie zostało wymienione, całkowicie pokrywa zapotrzebowanie największej fabryki w Polsce, która jest zdolna wyprodukować 2 500 ton ekstraktu dębowego, a produkuje 1 200—1 500 ton. Zatem brak surowca czy kory świerkowej dla produkcji ekstraktu świerkowego, czy brak surowca dębowego dla produkcji ekstraktu dębowego nie grozi. W zeszłorocznych konferencjach Komisji Garbarskiej dostatecznie zagadnienie to wyjaśniono.

W swoim czasie podałem dane, które zebrałem na podstawie kalkulacji leśników i innych fachowców i wydaje mi się, że mamy dosyć surowca na pokrycie zapotrzebowania przemysłu garbarskiego. I tym zagadnieniem nie mamy potrzeby się długo interesować. Rozumiem, co p. inż. Woźniakiewicz podał, że jeżeli chodzi o dąb, to odpadki dębowe przeważnie idą na opał. Znam przypadek, gdzie produkcja ekstraktów dębowych się rozwinęła, bo zainteresowanie przemysłu garbarskiego jest wielkie, ale tam jest ustawa, która nie pozwala użycia dębu na opał przed użyciem w fabryce ekstraktów. To samo możnaby zrobić w Polsce, ponieważ w Polsce nie brak tańszych odpadków drzew na opał, najwięcej jest sośniny i buczyny. Zmierzam do tego, by zostały wydane przepisy, zabraniające używania odpadków dębowych na opał, a zużywania ich do produkcji ekstraktów garbarskich. Może ten zakaz w tej chwili nie jest jeszcze tak aktualny, choć tego surowca jest naprawdę za mało. Sedno sprawy leży w tym, że w Polsce do 1928 r. nie używano ekstraktów krajowych. Przed wojną na terenie b. Kongresówki istniała 1. fabryka, która produkowała te eks-

trakty nie z surowców krajowych, ale z dębu argentyńskiego, tzw. quebracho, stąd nazwa tej firmy. W 1915 r. została ona ewakuowana. Inna znowu fabryka powstała w 1921 r., opierała się na uszlachetnianiu półfabrykatu zagranicznego. Pierwsze ilości ekstraktów z surowca krajowego zostały wyprodukowane w fabryce, którą mam zaszczyt reprezentować i wtedy powstało zagadnienie pokrywania surowcami krajowymi zapotrzebowania przemysłu garbarskiego. Do tego czasu zagadnienie to nie istniało. Ekstrakty garbarskie w 100% były sprowadzane z zagranicy. Na ciekawą okoliczność muszę zwrócić uwagę, a mianowicie: w 1928 r., gdy grupa ludzi odbudowała fabrykę warszawską dla produkcji ekstraktów krajowych, brała pod uwagę fakt, iż przemysł garbarski używa ok. 3—4 tysiące ton ekstraktu dębowego i świerkowego zagranicznego. Uruchamiając tę fabrykę, liczyła na zbyt przynajmniej połowy tego spożycia, zwłaszcza że będzie produkowała z surowca polskiego. Tym bardziej mogła na to liczyć, że dębina polska zaliczana jest do najlepszych. Jednak te rachuby okazały się mylne nie z winy przemysłowców, którzy fabrykę odbudowali, ale z winy kryzysu światowego, a w szczególności tego, że ekstrakt zagraniczny potaniał; prawie w tym samym czasie, gdy w Polsce ekstrakt krajowy wypuszczony był na rynek po cenie 30 gr, ekstrakt quebrachowy, który stanowił 80% ogólnej ilości ekstraktów używanych w Polsce, spadł z 24 funtów szt. na ok. 11 funtów szt., nie odrazu, a powoli, aż najniższy poziom osiągnął w 1931 r. Na domiar złego funt szt. spadł w kursie z 43 zł na 30 zł, a obecnie nawet na 26 zł. Stworzyło to sytuację, że ekstrakt quebrachowy, który miano zastąpić ekstraktami krajowymi, a w ślad za tym kasztanowy i inne ekstrakty, które kosztowały 1,20 zł za kg, spadły do trzydziestu kilku gr za 1 kg. Jeżeli chodzi o ekstrakt dębowy, to zań płacili garbarze w 1929 r. 40 funtów szt. w złocie, co wynosiło 1,50—1,60 zł za kg; ekstrakt ten spadł do ceny 10 dolarów, czyli do 80 gr za kg. Później z powodu rozwiązania kartelu fabryki ekstraktów za ekstrakt ten liczono garbarzom polskim po 60 gr.

Fabryka nasza, która przystąpiła do produkcji ekstraktów garbarskich w okresie, kiedy zagraniczne produkty kosztowały 1,20 zł, musiała konkurować z ekstraktami, które kosztowały ok. 60 gr. Doszło do tego, że nie tylko nie rozbudowywano tej produkcji, ale zaczęto kurczyć tę produkcję. W obecnej chwili sytuacja zmieniła się nieco na korzyść, ale do stosunku tego, który istniał w 1929 r., jest jeszcze bardzo daleko. W tej chwili sytuacja jest o 50% lepsza, niż w 1931 r., do stanu z 1929 r. jeszcze brak 50%.

Jaka jest obecnie sytuacja tego przemysłu i jak należy, moim zdaniem, przystąpić do zagadnienia samowystarczalności, które nas dzisiaj najwięcej interesuje? Chodzi o ilość zbytu ekstraktu, który może być produkowany w kraju już obecnie. Wiemy, że zainteresowanie sfer wojskowych w tym względzie bardzo wzrosło i obecnie należy przyznać, że ustosunkowanie się do tej sprawy jest bezwarunkowo przychylniejsze niż w roku 1929—30, kiedy to zagadnienie nie istniało i trzeba je było dopiero stwarzać, w drodze memoriałów wyjaśniać, ilustrować. I tu w czasie dyskusji powiedział p. Dr Namysłowski, że zwracał się do Dyrekcji Lasów Państwowych w sprawie kory. Myśmy się zwrócili do Dyrekcji Lasów Państwowych jeszcze wcześniej, kiedy wiadomo było, że korę świerkową w lasach państwowych palą, bo nie ma zbytu. Zaproponowano nam, abyśmy ją zbierali. Rozpoczęliśmy tę akcję, ale to się nie opłacało, bo kory świerkowej tyle jest w Polsce i tak łatwo ją można nabyć, że nie warto było organizować zbiórki na terenie lasów państwowych.

Jeżeli chodzi o wiadomość, że fabryka w Stanisławowie sprowadza korę zagraniczną, to naprawdę jestem tą wiadomością zaskoczony, i sądzę, iż przyczyny tego zjawiska należy szukać w innych trudnościach, bo przecież fabryka w Stanisławowie ma kory świerkowej w pobliżu poddostatkiem. My sprowadzamy korę świerkową z Małopolski Zachodniej, z Chabówki, Wisły, Ustronia, Skoczowa, sprowadzamy na odległość 500—400 km. Firma w Stanisławowie ma to znacznie bliżej i nie ma najmniejszej potrzeby sięgania do Czech. Może tu odgrywa rolę większa zawartość garbnika w korze czeskiej, ale różnice mogą być bardzo małe.

Inż. M. Darocha: w referacie p. inż. Tarasiewicza była poruszona sprawa, że absolwenci szkoły Garbarskiej w Radomiu nie zostają zatrudnieni w garbarstwie, względnie w bardzo małym stopniu. Zatrudnienie absolwentów tej szkoły jest istotnie małe, wynosi 15%, reszta znalazła lokatę w przemyśle chemicznym w Pionkach. Największe zło tkwi w tym, iż przeważna część garbarni bardzo niechętnie bierze techników, żądając gotowych specjalistów w jakiejś dziedzinie. Trudno wymagać od szkoły, aby mogła produkować już gotowych specjalistów do danej branży przemysłowej.

P. inż. Woźniakiewicz: najwięcej zapytań było pod adresem mego referatu.

P. inż. Keh zarzucił, iż podałem w swoim referacie zawartość ok. 5% garbnika w korze świerkowej. Obliczenie garbnika świerkowego oparłem na zawartości jego w korze świerkowej w wysokości 5%, bowiem musiałem jakąś cyfrę przyjąć za podstawę obliczeń. Musiałem oprzeć się na materiale wyrębu, na podstawie masy drzewnej wyrąbanej, aby obliczyć ilość kory. Jeżeli przyjąłem, iż wyrąb odbywa się w etapach stuletnich, to z konieczności musiałem przyjąć nie 10%, tylko 5% zawartości garbnika. Tym bardziej jeszcze musiałem się liczyć z tym, że nie wszystkie garbniki z kory zostaną wyługowane w warunkach technicznych: w warunkach laboratoryjnych 100%, w warunkach technicznych 80%.

Rozchodzi się Panu Inżynierowi o ilość garbników, itd. Musiałem przyjąć pewne założenia, musiałem przyjąć za podstawę moich obliczeń pewne dzieło. Oparłem się na źródle „Lasy i leśnictwo polskie" prof. Jana Miklaszewskiego. Wprawdzie dane statystyczne opiewają z 1928 r. Przy podaniu Państwu ilości garbnika, jaki Polska może wyprodukować, podałem dwie liczby: zdolność produkcyjną realną i teoretyczną. Do zdolności realnej przyjąłem za podstawę powierzchnię lasów, masę kory otrzymanej z 1 ha przy stuletnim rębie, zawartość garbnika przyjmując ją za 5%. Tu jest tablica, którą pokazywałem Państwu, ilustrująca zdolność produkcyjną realną, wynoszącą w kraju dla wszystkich typów garbnika 11 000 ton, zdolność produkcyjną teoretyczną, wynoszącą 22 000 ton. Skąd taka rozbieżność? Dla wyprowadzenia zdolności teoretycznej uwględniłem współczynnik dla kory dębowej i kory świerkowej

0,6. Podałem, że wpływa na to szereg czynników; uwzględniłem też, że zalesienie w Polsce od r. 1933 do 1938 zmalało; uwzględniłem jeszcze inne czynniki, tak że musiał być wprowadzony współczynnik zalesienia dla danych przyjętych przez prof. Miklaszewskiego; ten współczynnik wynosi 0,3—1, więc przyjąłem współczynnik 0,6, który jednak podlega dyskusji, jak zaznaczyłem w moim referacie. Zrozumiała rzecz, że moje obliczenia bezsprzecznie będą odbiegać od pewnych wyników innych autorów, którzy oparli się na innych danych. Teraz dla drewna dębowego przyjąłem, że tylko 25% drewna gorszego z tego zużywa się do produkcji garbnika dębowego; następnie gałęzie od 10 cm wzwyż. Znając wysokość zalesienia i zdolność produkcyjną z 1 ha otrzymałem masę drewna i masę kory. Przyjmując w założeniu, że mamy 5% przeciętnie garbnika w drewnie, którego używamy do ekstraktów, otrzymałem zdolność produkcyjną teoretyczną i w założeniu biorąc, że tylko 25% z tego i połowę gałęzi zużytkowuje się dla celów garbniczych, dla ekstraktów garbniczych, otrzymałem zdolność produkcyjną teoretyczną. Dla zdolności realnej znowu wprowadziłem współczynnik 0,4. Ta kwestia jest też do dyskusji. Nie ulega wątpliwości, że cały szereg czynników ubocznych odgrywa tu rolę: kwestia, czy będziemy spalać korę, czy nam się opłaci, czy opłaci się obkorowywać, kwestia pory roku itd. Nie ulega wątpliwości, że ustalenie tego współczynnika jest rzeczą względną. Mam wrażenie, że we wszystkich wypadkach nie odbiegłem bardzo od rzeczywistości, przyjmując współczynnik 0,6 dla kory świerkowej i 0,4 dla dębowej.

Co do ilości garbnika w korze świerkowej, to można przyjąć 10—12%. Okres wyrębu świerka obliczyłem na podstawie danych Dyrekcji Lasów Państwowych, Wydziału Użytkowania Drzewa; na terenie dyr. radomskiej wyrąb świerka następuje w okresach 100—120 lat, wskutek tego dla całości kory mogłem przyjąć tylko 5%, bowiem im starsze drzewa, tym mają mniej garbnika.

Co do grupy COOH w ługach pocelulozowych, to w swoim referacie nie negowałem, iż istnieje w pewnym procencie w stosunku do danej masy. Opierałem się na następującej przesłance: garbnik ten jest kwaśny; gdyby tam były jeden lub dwa wiążące związki, które by brały udział w reakcji i chciały się łączyć ze skórą, zdolność garbująca byłaby większa. I dlatego pozwoliłem sobie podać w wątpliwość zdanie i twierdzenie Klasona co do postawienia grupy karboksylowej β w kwasie ligninowym. Gdyby ta grupa istniała, bezsprzecznie ługi pocelulozowe wywierałyby większy wpływ na kwestię garbnika. Przecież przy pomocy kwasu siarkowego i soli kuchennej jesteśmy w stanie garbować, bo wtedy tworzy się coś w rodzaju chlorowodorku aniliny. Gdyby ta grupa istniała, nie ulega kwestii, że zdolność garbująca byłaby większa.

Co do desulfuracji, to wprawdzie związek nie pozbawiony grupy SO_2H posiada większą rozpuszczalność, ale w tym związku im więcej jest grup aldehydowych wolnych, tym zdolność garbująca jest większa. Dlatego stoję na stanowisku, że należy dążyć do desulfuracji tych grup aldehydowych. Twierdzenie moje opieram na wynikach otrzymanych w trakcie garbowania.

Co do składu avitanu N i ługu P; nie podałem ilości garbnika, która mniej więcej waha się w granicach 40—43%, uwzględniłem tylko najważniejsze momenty, kwestię soli mineralnych i soli wapiennych: sole mineralne będą działały jako środek wysalający garbnik, sole wapienne — jako środek wytrącający garbnik.

I dlatego musimy dążyć do jak najlepszego sposobu oczyszczania ługów od soli mineralnych, a specjalnie soli wapiennych. Mam wrażenie, że kwestii ilości garbnika nie mogłem inaczej określić, bo mimo, że te dwa związki zawierają mniej więcej jednakową ilość garbnika, to jednak własności garbujące są różne. Państwo wiedzą, że skóry wygarbowane za pomocą avitanu N są skórami surowymi, skóry wygarbowane avitanem N i garbowane następnie ługiem P znacznie się poprawiają. I dlatego pozwoliłem sobie w referacie zaryzykować twierdzenie, że każdy ług zależy od sposobu otrzymania celulozy itp. i stanowi odrębną niewiadomą. I dopóki nie mamy sposobu oczyszczania ługów, dopóty nie może być mowy o metodach pracy na terenie garbniczym, bo ta dekompozycja, ten rozkład cząstek postępuje zbyt daleko i nie wiadomo, czy korzystne jest pobudzenie zdolności rozpuszczania ługów, ona jest aż nadto dobra, bo trzeba wiedzieć, że ługi pocelulozowe są aż nadto rozpuszczalne. Nam chodzi o co innego, o lepkość, która jest 9 razy mniejsza przy stężeniu 10° Bé i 30° C dla jednego produktu.

W trakcie późniejszego oczyszczania następuje dalsza hydrolizacja i ta grupa aldehydowa, którą możnaby słusznie zaczepić, zostaje usunięta.

Dlaczego ług P działał dobrze, zadawalająco przy wyższym pH, tego w swoim referacie nie podawałem. Wskazałem tylko, że im będzie niższe pH, tym zdolność garbowania jest większa. Własności garbnicze przy ługu P wiążą się z zachowaniem odpowiednich środków i metod pracy. Powiedziałem, iż najlepsze wyniki przy dalszym zastosowaniu ługu P uzyskiwałem przez mieszaninę ługu i garbnika roślinnego 100% w stosunku 2 : 1 i tylko przy dodaniu garbnika naturalnego 33% otrzymywałem wynik zadawalający: skórę pełną, mięsistą, nie wykazującą żadnych miejsc pustych, surowych itd.

Dr Namysłowski pytał się o ceny. Przyjąłem w swoim referacie 0,85 gr za 1 kg 100%. Ta cena jest średnia. Zresztą już przedstawiciel firmy Quebracho podał, iż przemysł ekstraktowy polski jest w niekorzystnym położeniu w stosunku do przemysłu zagranicznego i że nasze eksportowe produkty są znacznie droższe. Tutaj z całą pewnością nie mogę twierdzić, ale o ile się nie mylę, to obecnie 1 kg ekstraktu Quebracho, najbardziej używanego w przemyśle garbarskim, przy zawartości garbnika 70—75% kosztuje 59 gr (Głos: 65). Przeliczywszy na 100% otrzymamy odpowiednie liczby. Jeżeli chodzi o garbniki krajowe, to cena jest znacznie wyższa. Ekstrakt dębowy 70% stanisławowski kosztuje dziś 1,30 zł. przeliczywszy na 100% otrzymujemy 1,85. Ponieważ jednak udział produkcji krajowej wynosi zaledwie 11% ogólnego zapotrzebowania, nic też dziwnego, że przeciętna cena za ten garbnik wynosi 85 gr.

Teraz ilość zapotrzebowania na garbnik krajowy. W moim pierwszym referacie oparłem ją na dwóch źródłach: 1) na podstawie produkcji skór. Mam tablice, gdzie podane są ilości skór w tonach. Jako garbarz wiem, ile trzeba użyć garbnika 100%-go na każdą skórę i wyprowadzam sobie potrzebne liczby. To jest jedno źródło, skąd otrzymuję ilość zapotrze-

bowania na garbnik na podstawie własnej praktyki. Drugie źródło — statystyka, mianowicie statystyka importu ekstraktów, importu garbników naturalnie garbujących a więc kory, owocu divi-divi, maromela, myrabolanu. Otóż my z tej statystyki ilustrującej przywóz (statystyka jest ścisła) otrzymujemy, że zapotrzebowanie na garbnik wynosi 11 000 ton. Wartość tego garbnika opiewa tylko na 8 milionów złotych.

Teraz dane inne, zaczerpnięte z rynku krajowego, oparte na źródłach autorytatywnych, z pewnymi zastrzeżeniami oczywiście, co do Stanisławowskiej Fabryki ekstraktów, to są liczby pewne, ścisłe, otrzymane z pierwszego źródła. Odnośnie zdolności produkcyjnej garbnika przez fabrykę Quebracho, popełniłem pewien „faux pas“, gdyż w moim zestawieniu podałem, że mniej więcej produkcja tej fabryki jest taka sama jak Stanisławowskiej. Okazuje się jednak, że produkcja tej fabryki wynosi nie 410 ton ekstraktu dębowego i świerkowego, tylko 1 200 ton, a więc 3 razy tyle. Jednak jeżeli dodamy coś, jesteśmy daleko jeszcze od zapotrzebowania krajowego. Dlatego na tym miejscu prostuję co podałem poprzednio, odnośnie do produkcji fmy Quebracho, która jest znacznie wyższa, — jak mi zakomunikowano. Jeżeli ja podałem te cyfry, to opierałem się na danych rynkowych.

Co do kory zagranicznej ze świerka, Państwo otrzymali na to odpowiedź, że jest problematyczne, czy naprawdę się importuje.

Teraz kora wierzbowa. Co do kory wierzbowej, dane w moim referacie zaczerpnąłem ze źródła autorytatywnego, mianowicie od Dyr. Ostafina. Zdaje się, że nikt lepiej jak on tych ścisłych danych nie mógł udzielić. Podał, że plantacji łozy jest 2 300 ha, przyczym w Polsce utarł się zwyczaj, że eksploatuje się pędy jednoroczne, starszych używa się dla stolarzy. Przeciętnie na podstawie pewnych założeń obliczyłem, że 150 kg garbnika 100%-go z 1 ha w ciągu roku można wyprodukować.

Więc na ogół liczba w stosunku do innych typów garbnika dość duża. Jeżeli chodzi o zdolności produkcyjne, to jeżeli mamy zwiększyć produkcję, nie ulega wątpliwości, iż uwagę naszą powinniśmy skierować w stronę kory wierzbiny. Pędy jej są młode, szybko rosną, kalkuluje się ona na glebach dość kiepskich, gdzie rolnik z pługiem zajechać nie może, a zdolność, jak podałem, wynosi 480 ton kory wierzbiny. Oczywiście nie wszystko jest w 100% wykorzystane dla celów garbowania. Jak zaznaczyłem mniej więcej 5% tej produkcji kory może znaleźć zastosowanie w garbarstwie ze względu na to, iż korowanie i magazynowanie tej kory nie opłaca się.

Jeżeli chodzi o zagadnienie, czy zwiększać produkcję garbników przez kulturę dębu, czy wierzby, to nie ulega wątpliwości, że szybkość wyciągnięcia w stosunku do zapotrzebowania mamy przy kulturze wierzbiny, a nie dębu, kiedy musimy czekać 120 lat.

Oczywiście to co powiedziałem nie jest w 100% ścisłe, bo nikt nie będzie używał kory wierzbowej tylko do garbowania, w mniejszych ilościach stosuje się ją na jutę.

Zdaje mi się, iż na wszystkie zagadnienia skierowane do mnie odpowiedziałem.

Wracając do ługów, jednak wyniki osiągnięte przy garbowaniu ługiem P nie są tak straszne i przy odpowiednim pokierowaniu pracą można osiągnąć wyniki dość zadawalające.

Dr Janicki: chcę odpowiedzieć na pytania p. inż. Keh'a, mianowicie chodzi o sposób przeprowadzenia prób. Zaznaczyłem, iż nam nie chodziło o sposoby warsztatowe, ale laboratoryjne, do prób używaliśmy kuponów wielkości 20 cm. Dalsze próby na kawałkach 10 krotnie większych są w toku.

Jeżeli chodzi o kwestię, gdzie przeprowadzać badania, czy w Poznaniu, czy w Warszawie, czy w Krakowie, to moim zdaniem nie ma to nic do rzeczy. Tu chodzi tylko, żeby udowodnić, gdzie i co się robi i jak i to będzie decydowało. Nie ma żadnych względów ubocznych, są tylko względy rzeczowe.

Jeżeli chodzi o nowość tych badań, to chciałbym tu wyjaśnić, że sama zasada odwadniania skór celem przyśpieszenia garbowania jest stara; nikt — moim zdaniem — nie badał późniejszego garbowania przy pomocy samego ekstraktu dębowego. W ogóle wszystkie sposoby przyspieszenia garbowania były przeprowadzane przeważnie na ekstrakcie quebrachowym i — moim zdaniem — na ekstrakcie dębowym żadnych badań nie było.

Jeżeli chodzi o zwrócenie uwagi, że Instytut Poznański bardzo dużo kosztował, to chciałbym wiedzieć, na jakich informacjach p. Inżynier był łaskaw się oprzeć.

Dalej co do sugestii, jakimi tematami mielibyśmy się zająć, to chciałbym odpowiedzieć, że te trudno badaczom narzucać.

Jeżeli chodzi o zapytanie p. inż. Woźniakiewicza, na jakiej podstawie jest oparte twierdzenie, że skóra garbowana w pH = 7 do 5 jest najlepsza, chciałbym sprostować. Powiedzieliśmy, że wystarczy garbować w pH = 7—5, aby otrzymać maksymalną ilość związanego garbnika i maksymalną ilość odwapnionego garbnika. Czy one są lepsze od tych, które w warunkach naturalnych otrzymujemy, — tego nie wiem, tylko nie widziałem potrzeby dalszego zakwaszania do pH = 3 i te badania miały właśnie to udowodnić.

Inż. M. Darocha: chciałbym p. Dr J. Janickiemu odpowiedzieć w sprawie przyspieszenia garbowania przez dodatek garbnika syntetycznego. Oparłem się na dziele Gnam'a. „Garbniki syntetyczne i inne środki garbujące“. Otóż dodatek garbnika syntetycznego utrudnia wytrącanie się garbnika, a z drugiej strony zwiększa rozpuszczalność garbnika, jak również pozwala na zwiększenie stężenia garbniczego, więc siłą rzeczy i czas garbowania może być krótszy.

Następnie odpowiem p. Dyr. Sowadskiemu na to, że barwnika syntetycznego krajowego nie wystarcza na zapotrzebowanie przemysłu garbarskiego. Oparłem się na danych dostarczonych mi przez firmę Pabianickie Towarzystwo; według twierdzenia tej fabryki, zapotrzebowanie barwników bezpośrednich dla przemysłu garbarskiego zupełnie pokrywane jest przez rynek wewnętrzny.

Inż. Keh: chciałem zwrócić uwagę, że na całym świecie jest taki zwyczaj, iż jeżeli w jakimś kraju jedna katedra zajmuje się jakąś sprawą, to inna tym się nie zajmuje.

Inż. Woźniakiewicz: pominąłem jeszcze odpowiedź na pytanie, czy przy otrzymywaniu ługów pocelulozowych wskazane jest stosowanie dwóch kąpieli oraz dwóch roztworów siarczynów. Ze względów technicznych uważam, iż dziś najważniejszym artykułem w tej produkcji jest celuloza i na jakości

celulozy opiera się cała kalkulacja. Jednak pozwoliłem sobie postawić twierdzenie, że nie jest wykluczone, iż po wprowadzeniu pewnych zmian w produkcji warzenia celulozy, otrzymamy lepsze wyniki dla ługów pocelulozowych. Opieram się na tej zasadzie, że dziś ługi pocelulozowe po otrzymaniu tej najlepszej celulozy byłyby rzadkie, ciekłe, nierozpuszczalne i zdolności garbowania nie posiadające. Przy użyciu dwóch kąpieli doprowadzimy do momentu rozgotowania i wtedy można używać ługów do celów garbowania. Uważam, iż warto aby sfery zajmujące się celulozą nad tą rzeczą się zastanowiły i wzięły ją pod uwagę.

Dyr. Inż. E. Trepka: wobec zakończenia dyskusji podaje, iż wnioski należy kierować do W. T. W., wyraża w imieniu zgromadzonych życzenie, aby zebranie pod analogicznych hasłem było powtórzone oraz prosi, by prelegenci na przyszłość przygotowywali dane statystyczne na dużych kartonach lub rzucali przy pomocy epidiaskopu. Na zakończenie dziękuje p. Ministrowi Klarnerowi za udzielenie sali, p. Pułkownikowi Rotarskiemu za gościnne przyjęcie.

W N I O S K I   O G Ó L N E

Uczestnicy zebrania poświęconego zagadnieniu Przemysłu Garbarskiego w dniu 3. IV. 1938 r. w Warszawie przedłożyli pewne z tej dziedziny wnioski, które zebrane razem przez Sekcję Przemysłu Organicznego Z. Inż. Chem. R. P. możnaby przedstawić w sposób następujący:

1. Zapotrzebowanie na niektóre gatunki skór (zwłaszcza ciężkiej podeszwowej) nie może być pokryte w czasie najbliższym przez wytwórczość krajową przy użyciu krajowego surowca, gdyż jest on za lekki; należy więc poświęcić dużo uwagi opracowaniu odpowiednich namiastek z materiałów krajowych, coby miało również duże znaczenie gospodarcze.

2. Rozwój krajowej wytwórczości garbników roślinnych nie jest współmierny z ich stałym zapotrzebowaniem ze względu na duże trudności przeróbcze i transportowe surowca. Krajowa wytwórczość musi osiągnąć maksimum zużycia będących do dyspozycji surowców krajowych; niezależnie od tego należałoby dużo uwagi poświęcić produkcji garbników syntetycznych z surowców krajowych oraz możliwie całkowicie zużytkować garbniki w materiałach zastępczych (ługi pocelulozowe itp).

3. Ługi pocelulozowe mogą być zużytkowane jako materiał zastępczy i uzupełniający garbniki roślinne; należy tylko opracować odpowiednie metody oczyszczania tych ługów i zastosowania ich w przemyśle garbarskim, co byłoby rówież korzystne nie tylko z punktu widzenia gospodarczego, lecz i sanitarnego.

4. Przemysł krajowy barwników może w zupełności zaspokoić potrzeby przemysłu garbarskiego; powinien on również jako uzupełnienie całości przystąpić do opracowania metod wyfarbowań na skórze wszystkimi barwnikami tak, jak to jest dotychczas zrobione dla barwników bezpośrednich; powinien on także przyczynić się do wypracowania metod produkcji garbników syntetycznych oraz pigmentów organicznych, których wytwórczość do tego przemysłu jest poniekąd najbardziej zbliżona.

5. Dążność do szybkiego rozwoju przemysłu garbarskiego, opartego na surowcach krajowych jest konieczna również z punktu widzenia obronności kraju; niezbędne jest więc dla dobra tego przemysłu popieranie także prac badawczych tych instytucji naukowych i ośrodków garbarskich, które już wydajnie zajęły się rozwiązaniem problemów związanych z tym przemysłem.

6. Opracowanie nowych produktów krajowych oraz metod pracy dla przemysłu garbarskiego wymaga ścisłej łączności i współpracy całego przemysłu, dlatego niezbędne jest utworzenie Komisji Garbarskiej, która by mogła wpływać na koordynację pracy oraz przyczyniać się do szybszego wcielenia w życie nowootrzymanych zdobyczy.

Doc. Dr JAN WIERTELAK
Zakład Chemii Ogólnej
Oddział Chemii i Technologii Chem. Drewna.
Poznań.

Drewno jako surowiec w przemyśle chemicznym

(Streszczenie referatu wygłoszonego na posiedzeniu naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego w d. 6 maja 1938 r.).

Polska posiada 8 322 000 ha lasów, co stanowi 22% jej całkowitego obszaru. Zbiór drewna roczny z jednego ha wynosi średnio 2,39 m³. Zbiór całkowity wynosi zatem 19 000 000 m³, czyli ok. 9 500 000 t. Wywóz drewna za granicę, który w 1928 r. wynosił ok. 5 000 000 t, wynosi według ostatniej statystyki (1936 r.) 1 677 000 t. Różnica tj. 7 823 000 t jest zużyta w kraju.

Drewno może być użyte: 1) jako budulec i tworzywo, 2) jako źródło energii oraz 3) jako surowiec chemiczny.

We wszystkich fazach użycia w grę wchodzić będzie albo jego struktura anatomiczna albo jego skład elementarny albo wreszcie jego ważne składniki, które ze swej strony mogą wykazywać cenne jakieś własności.

Anatomicznie przedstawia drewno splot komórek, tzw. włókien, które w zespole tworzą tkankę drzewną. Makroskopowo odróżniamy: korę, miazgę, biel, twardziel i rdzeń. Przyrost drewna w drzewie odbywa się przez działalność miazgi, która odkłada na zewnątrz korę, a na wewnątrz drewno i to wczesną wiosną o cienkich ściankach komórek i dużym świetle, tzw. drewno wczesne a późną wiosną i latem o grubych tkankach i wąskim świetle tzw. drewno późne. Taki nierówny wzrost powoduje powstawanie słojów rocznego przyrostu. Naogół oś

komórek idzie wzdłuż osi całego pnia lub gałęzi. Tylko promienie rdzeniowe przebiegają od miazgi ku środkowi zasadniczo różni się anatomicznie drewno gatunków liściastych, mające cewki i naczynia, od drewna iglastych, mającego tylko cewki. Komórki są większe (długość 2,3 do 5 mm, średnica 0,025 do 0,075 mm) u iglastych, a mniejsze (długość 0,7 do 1,7 mm, średnica 0,014 do 0,046 mm) u liściastych.

W obróbce trzeba uwzględnić, że drewno jest materiałem włóknistym, niejednolitym, hygroskopijnym i o charakterze żelu elastycznego.

Ciężar właściwy samej masy drzewnej wynosi u wszystkich gatunków 1,54, ciężar właściwy pozorny (łącznie z światłem komórek) jest różny u różnych gatunków i wynosi od 0,08 do 1,12, u sosny 0,46, u dębu 0,56.

Skład elementarny drewna jest prawie zawsze ten sam: C = 50%, H = 6%, O = 44%, N = 0,1%, popiołu 0,5%. Liczby te są oczywiście przybliżone. Skład elementarny gra rolę przy użyciu drewna jako źródła energii.

Drewno można uważać za substancję celulozową, w której celuloza jest zmieszana z innymi węglowodanami, ligniną oraz tzw. substancjami obcymi, które są zawarte wewnątrz komórek, a nie budują komórek. Węglowodany niecelulozowe nazywamy hemicelulozami, do których zaliczamy heksozany i pentozany. Lignina spaja komórki w nierozłączną całość. Czystej celulozy mamy w drewnie ok. 50%, pentozanów u liściastych ok. 20%, u iglastych ok. 10%. Ligniny mają oba typy drewna równo, ok. 30%. Iglaste zawierają mniej lub więcej żywicy (szczególnie sosna).

Przy użyciu drewna jako budulca i tworzywa chemików interesuje takie uszlachetnianie, w którym pomocne są czynności lub środki chemiczne. Mamy tu do czynienia: 1) z suszeniem, 2) powlekaniem, 3) bajcowaniem, 4) ochroną przeciw rozkładowi biologicznemu i 5) ochroną przed ogniem. Suszenie jest zagadnieniem czysto inżynieryjnym. Przy powlekaniu i bajcowaniu w grę wchodzi adsorpcja i charakter kwaśny drewna. Ochrona przeciw rozkładowi biologicznemu jest głównie walką przeciw grzybom drzewnym. Z czterech warunków rozwoju grzybów, a mianowicie pożywki, wilgoci, temperatury i dostępu powietrza należy jedną uczynić dla grzybów niezdatną, aby rozwojowi ich przeszkodzić. Walka idzie głównie w kierunku zatrucia pożywki, to jest samego drewna. Środek trujący musi być toksyczny, rozpuszczalny w wodzie, nieusuwalny z drewna przez wymycie lub wyparowanie, nie może ulegać samoczynnie inaktywacji, niszczyć drewna lub żelaza, wzmagać pożaru, i musi być tani i dostępny. Niewiele środków spełnia wszystkie te warunki. Mamy więc środki konserwujące typu soli ($HgCl_2$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, NaF) i typu olejów (kreozot, chlorofenole). Ochronę wykonujemy przez powlekanie, zanurzanie do cieczy i impregnację pod ciśnieniem.

Ochrona przed ogniem streszcza się do trzech celów łącznie lub osobno: podwyższenia temperatury zapalenia, obniżenia temperatury palenia lub wreszcie skrócenia czasu tlenia. Ochrona przeciw paleniu przeprowadzana jest przez powierzchniowe otulenie drewna (azbestem lub blachą z azbe sem), przez zewnętrzne powleczenie wapnem gaszonym lub szkłem wodnym, wreszcie przez impregnację solami. Niektóre z nich wydzielają niepalne gazy (parę wodną, NH_3, HCl lub NH_4Cl), jak sole uwodnione, sole kwasu solnego, związki amonowe, salmiak. Inne pod wpływem ciepła tworzą na powierzchni drewna szkliwo, jak borany, fosforany. Najlepszymi środkami ochronnymi przeciw paleniu są mieszane borany amonowe. Drewna ściśle niepalnego dotąd jeszcze nie ma.

Ogromne ilości drewna zostają użyte jako źródło energii, głównie jako paliwo. Choć w stosunku do innych paliw drewno wykazuje niską wartość opałową (buk 3 500, sosna 3 000 Kcal/kg), bywa drewno chętnie spalane, dzięki powszechnej dostępności oraz niskiej temperaturze zapalenia (ok. 275° C). Nie ma statystyki, która wykazywałaby zużycie drewna w Polsce jako środka opałowego. W wysoce uprzemysłowionych Niemczech 35% całej konsumcji drewna idzie na opał, a w paleniskach domowych drewna zużywa się tam 45,1%, przyjmując jako 100 całą ilość energii cieplnej przez te paleniska wytwarzanej. Drewno jest paliwem najdroższym, gdyż kaloria otrzymana ze sosny kosztuje np. 100 jednostek, z buka 88, z węgla kamiennego 92, a z torfu 78 jednostek. Zważyć trzeba, że 60% całej powierzchni lasów polskich jest obsiane sosną.

Jeszcze droższym paliwem jest węgiel drzewny, dający co prawda na wagę dużo kalorii, mianowicie: 7 000 do 8 000 na kg. Skład węgla drzewnego jest następujący: C = 90%, H = 3%, O + N = 6%, popiołu 1%. Przyjmując przy opalaniu pokoju 75% wydajności cieplnej, koszt opalania przedstawia się następująco: 1 000 kalorii kosztuje z węgla kamiennego 0,76 jedn., z koksu 0,76 jedn., z antracytu 1,17 jedn., z drewna 0,95 jedn., a z węgla drzewnego 2,21 jednostek.

Nowym zużyciem drewna jest jego zgazowanie w generatorach powietrznych. Otrzymany gaz drzewny składa się z: CO_2 = 11,0%, O_2 = 0%, N_2 = 50,0%, czyli składników niepalnych 61,0%; CO = 19,0%, H_2=17,0%, CH_4=3,0%, czyli składników palnych 39,0%. Do spalenia gaz ten potrzebuje 1,02 m^3 powietrza na m^3. Można oczywiście też zgazować węgiel drzewny. Otrzymuje się wtedy gaz zawierający 60,9% gazów niepalnych, 30,4% CO, 8,7% H_2 i CH_4 = 0%. Gaz ten potrzebuje tylko 0,89 m^3 powietrza na m^3 do spalenia. Gaz generatorowy z drewna i z węgla drzewnego znalazł ciekawe zastosowanie w silnikach wybuchowych pojazdów mechanicznych. Należy tylko sobie życzyć, żeby zastosowanie to, narazie będące w powijakach rozwijało się jak najpomyślniej. Zaopatrzenie pojazdów w paliwo, szczególnie w czasie wojny, będzie tym samym wielce ułatwione.

Odgazowanie drewna, czyli tak zwana sucha destylacja drewna, znana była w swej prymitywnej postaci od niepamiętnych czasów. W mielerzach otrzymywano węgiel drzewny i dziegeć. Nowoczesnym rozwiązaniem sposobu destylacji drewna jest odgazowanie w nieruchomych retortach leżących lub ruchomych retortach wiszących, przy czym wszystkie składniki lotne, nawet gaz palny zostają wykorzystane. Temperatura odgazowania drewna wynosi ok. 450 stopni. Otrzymuje się w ten sposób alkohol metylowy, kwas octowy, aceton, tzw. allyle, oleje drzewne, smołę drzewną oraz węgiel drzewny, jeśli jest przetwarzane drewno z liściastych. Z iglastych nie opłaca się dobywanie kwasu octowego i alkoholu

metylowego, natomiast otrzymuje się terpentynę, tzw. olejek sosnowy, dziegeć i węgiel drzewny. Przemysł suchej destylacji drewna przez długi czas mało zainteresowany w pracy badawczej, został zmuszony do wytężonych badań przez konkurencyjne metody syntetyczne. Efektem tych badań jest nowe opracowanie Suidy orzymywania kwasu octowego oraz lepsze wykorzystanie smoły drzewnej, jak również uszlachetnianie węgla drzewnego przez aktywację. Polskie zakłady przemysłowe mogą przerobić 200 000 t drewna rocznie. W Hajnówce znajduje się największa destylarnia drewna w Europie. Przy odgazowaniu w temp. ok. 840° otrzymuje się jako główny produkt gaz świetlny. Unikatem na świecie jest gazownia Wileńska, produkująca gaz świetlny tym sposobem. Gaz ten zawiera jednak do 20% CO_2.

We wszystkich powyższych przypadkach zużywano drewno całkowicie. Można jednak wyodrębnić jakiś tylko składnik i użyć go do dalszej przeróbki. Na uwagę zasługują tu przede wszystkim procesy wytwarzające masy papiernicze. Zmielenie mechaniczne drewna na mokro daje masę drzewną z wydajnością ok. 72%. Masa drzewna jest jeszcze drewnem. Bywa stosowana na gorsze papiery (gazety, tekturę). Rozpuszczenie substancyj inkrustujących daje tzw. masy celulozowe (niesłusznie nazywane celulozami) z wydajnością ok. 50%. Są to mieszaniny celulozy z niezupełnie usuniętymi hemicelulozami oraz resztkami ligniny. Otrzymuje się je przez gotowanie wiórów drewna wielkości palca w warnikach pod ciśnieniem przy użyciu roztworów, zwanych potocznie ługami. Rozróżniamy roztwory alkaliczne (NaOH oraz NaOH + Na_2S) i roztwór kwaśny (H_2SO_3 + $CA(HSO_3)_2$). W pierwszym przypadku otrzymujemy masę sodową, w drugim siarczanową (tak nazwaną, gdyż siarczek zostaje wytworzony z siarczanu), w ostatnim siarczynową. Najważniejsza jest masa siarczynowa.

Masy celulozowe przetwarza się na papier, kolodium, lakiery celulozowe, celofan, celuloid, bawełnę strzelniczą, jedwab sztuczny i włókna cięte.

Ciekawym przetworzeniem drewna jest hydroliza jego węglowodanów na cukier. Celuloza daje wtedy glukozę, mannan mannozę, pentozany pentozy. Hydrolizę w skali fabrycznej przeprowadza się albo stężonym HCl (Bergius), albo rozcieńczonym H_2SO_4 (Scholler). W obu wypadkach otrzymuje się ok. 65% wydajności cukrów na wagę zupełnie suchego drewna. Po hydrolizie pozostaje lignina. Otrzymany roztwór cukru (w met. HCl) uwalnia się od od HCl, stęża i krystalizuje. W metodzie H_2SO_4 wytrąca się kwas wapnem, dodaje drożdży i fermentuje roztwór na alkohol etylowy. Ze 100 kg drewna iglastego otrzymuje się 24 l spirytusu (100%), 20 kg CO_2, i 30 kg ligniny. Można też tą drogą fabrykować drożdże lub drewno niezupełnie zhydrolizować na paszę.

W końcu należy wspomnieć o otrzymywaniu żywicy z drzew iglastych, głównie sosny. Przeprowadza się to przez żywicowanie drzew na pniu, albo przez ekstrahowanie karpiny (bogatej w żywicę) rozpuszczalnikami organicznymi. Z żywicy otrzymuje się potem przez destylację pod zmniejszonym ciśnienieniem terpentynę (około 35%), i kalafonię (około 65%). Żywicowanie przeprowadzają Lasy Państwowe, ekstrakcję jedna fabryka w Szczebrzeszynie.

Te kilka uwag obrazuje wystarczająco, że drewno jest ciekawym i niesłychanie wszechstronnym surowcem chemicznym. Nie wszystkie składniki zostały dotąd z niego wykorzystane, tak jak nie wszystkie jego własności odkryte. Miejmy nadzieję, że w miarę postępu przemysłu chemicznego w Polsce jak najmniej tego surowca pójdzie w stanie surowym za granicę, a bodaj krajowe zapotrzebowanie na jego przetwory zostanie pokryte całkowicie przez produkcję polską. W tym kierunku jesteśmy na najlepszej drodze.

BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY

Inż. ZYGMUNT PILAT

Bezpieczeństwo i higiena pracy a problem organizacji pracy w przemyśle

Zadaniem racjonalnej organizacji pracy jest podniesienie wydajności, usprawnienie produkcji i zmniejszenie jej kosztów.

Analiza elementów czynności produkcyjnych doprowadza do słusznego wniosku, że zadanie to nie może być wykonane bez uwzględnienia warunków pracy bezpiecznej i higienicznej.

Praca w fabryce chemicznej, obejmująca czynności produkcyjne i pomocnicze składa się z kilkunastu pozycji. Są to: transporty materiałów, surowców, półfabrykatów i gotowych produktów, praca przy maszynach i aparatach, ich obsługa, praca ręczna, pakowanie towaru gotowego w rozmaitych dawkach, począwszy od paczek, puszek i torebek papierowych, a skończywszy na beczkach, workach i skrzyniach.

Transport fabryczny.

Jak statystyka wykazuje transport daje około 33% wypadków w pracy.

A więc wyładunek i załadunek z i do wagonu lub na wozy i auta, przewóz wózkami kolejki wąskotorowej, przewóz ręczny na taczkach lub wózkach cztero i dwukołowych mogą właśnie spowodować wypadki. Mogą ale nie muszą. Zależy to od ustalenia i zorganizowania czynności transportowych w ten sposób, ażeby wypadków uniknąć.

Warunki lokalne w każdej fabryce są inne. Inaczej więc będzie wyglądać i transport. Transport wewnętrzno-fabryczny będzie zależał od posiadanych urządzeń transportowych, jakości i ilości zespołu robotniczego, jakości i ilości przewożonego materiału

Transport może być mechaniczny i ręczny lub mieszany. Wszelkiego rodzaju transportery taśmy, ślimaki i podnośniki czyli elewatory zaliczymy do urządzeń transportu mechanicznego, podczas gdy kolejki np. wózki wąskotorowej kolejki mogą być ciągnione za pomocą motoru, zwierząt lub tylko popychane przez ludzi. Wreszcie mamy transport na taczkach.

Każdy rodzaj transportu w naszkicowanym schemacie wymaga zorganizowania tych czynności w pewien sposób, czy to będzie tylko obsługa ślimaków i podnośników, ewentualnie dowóz materiału w wózkach, czy też wyładunek i załadunek ręczny surowca lub gotowego produktu.

Weźmy pod uwagę jeden tylko wąski dział transportu: transport kolejkowy, wąskotorowy. Robotnicy załadowują wózki materiałem ręcznie i popychają je również ręcznie (np. w fabryce fajansu — glinkę lub w fabryce chromianów — wypałki rudy chromowej, w fabryce superfosfatu — fosforyty, w rafinerii nafty — kwas odpadkowy itp.).

Wypadki przy transporcie kolejkowym są niestety liczne. Oto przyczyny niektórych wzięte z rzeczywistych opisów wypadków w jednym tylko dziale, przemyśle naftowym: spadek wózka z szyn — złamanie nogi, wykolejenie na tarczy obrotowej — przygniecenie palców u nogi, nagłe przechylenie koleby wózka — uderzenie w głowę, zderzenie z innym wózkiem — przygniecenie ręki, najechanie rozpędzonego wózka na robotnika itp. Możliwość wypadku jest wielka, ale czy wszystkie te wypadki albo niektóre z nich musiały się zdarzyć?

Technik organizator ruchu fabrycznego odpowie sobie odrazu na to pytanie. Nie wszystkie te wypadki muszą się wydarzyć, jeżeli czynności przy transporcie wózkami na tej kolejce są uregulowane, jeżeli tory są w porządku, regularnie przeglądane i poprawiane, jeżeli tarcze obrotowe mają zaczepy nie pozwalające na ich obrót w momencie niepożądanym, jeżeli wreszcie wózki mają hamulce drągowe lub blokowe, łańcuchy do zaczepienia, nie są przeciążone materiałem, robotnicy mają wydaną instrukcję, która zakazuje jazdy na wózku w dół toru, ściśle określa miarę, do której wózki mają być ładowane, określa ilość wózków, które obsługuje jeden robotnik, jeżeli wreszcie przejazdy, pomosty są w dobrym stanie, a otwory w ścianach budynków przez które przejeżdżają wózki kolejki są dostatecznie obszerne, ażeby się mógł w nich zmieścić wózek i robotnik obok niego, choćby z jednej strony wózka. Nie potrzeba długiego namysłu, żeby sobie uzmysłowić, że wszystkie te szczegóły zaważą na szali i możliwości wypadków na kolejce.

Dobry organizator, kierownik ruchu nie może pominąć wykonania ani jednego z przytaczanych urządzeń, czynności lub instrukcji. Tym samym już jednakże spełni to wszystko czego w tym wypadku wymagać można, ażeby uniknąć nieszczęśliwego wypadku. Innymi słowy zorganizuje transport kolejkowy. Więcej nie potrzeba. I specjalista od spraw bezpieczeństwa i higieny pracy więcej nie potrafi tutaj wykonać. Idźmy dalej.

Obsługa maszyn i transmisji, czyszczenie i smarowanie.

Tutaj wchodzą w grę czynności związane z rodzajem maszyny i ściśle do niej przystosowane oraz czynności wspólne dla wszystkich maszyn, jak czyszczenie i smarowanie.

Chodzi na razie o maszyny o napędzie mechanicznym, używane w przemyśle chemicznym, a więc przede wszystkim młyny i młynki, sita, mieszadła mechaniczne, maszyny do pakowania i nasypywania.

Młyn pierścieniowy Kenta, używany np. do mielenia fosforytów w fabryce superfosfatu i prasa do mydeł toaletowych w fabryce mydeł lub kosmetyków, są to bardzo rozmaite maszyny. W młynie Kenta np. walce młyna się zacięły i zatkały mielonym materiałem. Robotnik obsługujący młyn musi włożyć między walce drąg żelazny, nie zatrzymując młyna podważyć nieco walce, podczas gdy drugi robotnik musi wtedy usunąć wciśnięty materiał. Częstokroć walce uwolnione od zaciskającego je materiału nagle ruszają, a chwycony przez nie drąg żelazny uderza i kaleczy ciężko robotnika. Takie zacięcie się walców w młynie Kenta zachodzi czasem nawet kilka razy dziennie. Robotnik obsługujący musi więc mieć dużą wprawę i siłę, czyli inaczej mówiąc musi być wyszkolony w tej pracy.

Na praskach do mydeł toaletowych wyciska się kawałki mydła za pomocą tłoka. Prasy te są przeważnie ręczne lub nożne. Kawałek mydła podkłada się pod tłok ręką. Tłok najczęściej nie ma żadnego zabezpieczenia, czyli zasłony, która nie pozwala na wsunięcie palca pod tłok; są to bowiem w dużym procencie maszyny starszych typów. Wykonanie takiej zasłony opadającej automatycznie razem z tłokiem przedstawia duże trudności konstrukcyjne. Otóż nowi i nie wyszkoleni robotnicy ulegają częstokroć wypadkom zgniecenia palca przy tej pracy. Natomiast robotnicy lub robotnice wprawieni takich wypadków nie mają, albo mają je rzadko, bowiem ruchy ich podawania mydła pod tłok i odbierania oraz równoczesny ruch nogi lub drugiej ręki poruszającej pedał lub koło zamachowe są rytmicznie uzgodnione, a umiejętność tę nabyli oni przez praktykę.

Przy obsłudze wszelkich maszyn gra więc doniosłą rolę *czynnik wyszkolenia* robotnika w danej czynności. Natomiast zadaniem organizatora-kierownika musi być wyszkolenie robotników obsługujących maszyny i dobranie tylko tych, którzy się nadają, a następnie wyszkolenie ich zastępców, aby nie trzeba było ich szukać i wyuczać w ostatniej chwili, gdy poprzednik zachoruje lub odszedł z pracy.

Czyszczenie i smarowanie maszyn powinno być ustalone co do terminu wykonywania tych czynności i co do osób, które mają je wykonać. Odpowiednie instrukcje winny być wypracowane, wypisane i ogłoszone względnie wywieszone przy maszynach.

Czyszczenie maszyn i smarowanie pędni w biegu daje około 75% wypadków z wszystkich wypadków, które zdarzyły się przy obsłudze maszyn i pędni. Czynności te są klasycznym przykładem możliwości takiej oragnizacji pracy, ażeby wypadki się nie zdarzały.

Ręczne czyszczenie i smarowanie maszyny w biegu nie musi mieć miejsca tam, gdzie tego nie zechce kierownictwo. Przede wszystkim tak jak poprzednio musi być ustalona pora tych czynności oraz osoby, które się tym będą zajmować. Rozwiązań konkretnych jest dużo, zależnie od jakości i ilości pracy, jaką wykonuje dana maszyna i pędnia.

Odpowiednie instrukcje muszą być ułożone i ich wykonanie przestrzegane. Jedną z najważniejszych przyczyn wypadków przy czyszczeniu maszyn i pędni jest pośpiech.

Brak wyznaczonego czasu na te czynności i oto maszyna, którą smarowano lub czyszczono w biegu kilkaset razy bezkarnie, wreszcie porywa w swoje tryby i walce ryzykanta. Jeżeli zaś zachodzi konieczność smarowania w biegu niektórych maszyn, to oczywiście musi być przy takich maszynach urządzone smarowanie automatyczne.

Obsługa aparatury chemicznej.

Przegląd opisów wypadków przy pracy w krajowych i zagranicznych zakładach chemicznych wskazuje, że do najcięższych wypadków należą eksplozje zbiorników, aparatów reakcyjnych i kotłów. Przyczyny wypadku najczęściej trudno ustalić, bo nie wiemy napewno jaki był przebieg procesu chemicznego w aparacie w danej chwili, czy nagle wzrosło ciśnienie z powodu zatkania się przewodów, zaworów, czy też reakcja chemiczna przebiegła inaczej niż zwykle z powodu nie zauważonego na czas wzrostu lub spadku temperatury lub ciśnienia, albo ta reakcja została zmieniona celowo dla wykonania próby.

Tutaj organizacja pracy mówi nam to samo, co postulaty bezpieczeństwa: aparaty muszą być zaopatrzone we wszystkie potrzebne przyrządy pomiarowe, jak termometry, manometry i płynowskazy. Przyrządy pomiarowe i same aparaty muszą być kontrolowane stale w ustalonych odstępach czasu na sprawność i wytrzymałość.

Obsługujący aparaty wprawdzie nie muszą znać wzorów chemicznych reakcji, ale muszą znać i dokładnie pamiętać, w jakim czasie powinien nastąpić wzrost lub spadek temperatury i ciśnienia i jakie wtedy należy wykonać czynności.

Wreszcie na aparatach fabrycznych nie wolno wykonywać prób uprzednio nie sprawdzonych w skali laboratoryjnej i półfabrycznej, jeżeli się nie chce wywołać groźnych w skutkach wypadków.

Remonty, rozbiórki i nowe instalacje aparatów, maszyn i urządzeń.

Są to czynności wymagające również dobrej organizacji pracy, a to odpowiedniego doboru narzędzi, zaopatrzenia w dobre i dobrze ustawione rusztowania przenośne; przede wszystkim jednak potrzebne jest rozplanowanie całej roboty w szczegółach, tak ażeby uniknąć nieprzewidzianego wypadku. Przy tych czynnościach najczęstszymi wypadkami są upadki osób, spadek przedmiotów i skaleczenia źle dobranymi narzędziami, często wybuchy i towarzyszące im okaleczenia. Wybuchy, rozerwanie części maszyn są przeważnie wywołane brakiem fachowości i znajomości aparatów lub maszyn podlegających remontowi.

Jeżeli robotnik do każdej rozbiórki czy montażu musi szukać narzędzi i wskutek braku czasu bierze do ręki narzędzia nieodpowiednie, jeżeli nie ma w zapasie dobrych mocnych desek do zestawienia rusztowania, jeżeli wreszcie nikt się o to nie zatroszczył czy prowizoryczny remont jest uzgodniony co do czasu z przerwą w pracy na oddziale, wtedy o wypadek nie trudno.

Zamiast rusztowania stawia robotnik beczkę lub stołek, na nim układa deskę i gotowy pomost; deska się przechyla, robotnik spada z tego prowizorycznego rusztowania.

Źle dobrany klucz lub śrubociąg ześlizguje się po nakrętkach i główkach śrub i kaleczy robotnika. Otwarte kurki lub zawory buchają nagle parą lub płynem żrącym, bo nikt na oddziale o tym nie wiedział, że w pewnym miejscu rozebrano rurociąg.

W istocie zaś wszystkie te błędy niestety może i powinna usunąć dobra organizacja pracy. Upadek osób daje 16% wypadków, spadek mas również tyle, a złe narzędzia ręczne 6%.

Z przytoczonych uwag wynika jasno potrzeba zorganizowania każdej czynności w fabryce z punku widzenia jej bezpieczeństwa i higieny. Pojęcie bezpieczeństwa i higieny pracy zdaje się tłumaczyć samo przez się. Każda praca powinna być wykonywana w warunkach zapewniających najwięcej bezpieczeństwa i higieny. Maszyny i aparaty powinny mieć okryte wszystkie części ruchome, poruszające się ruchem posuwistym lub obrotowym, a więc koła, tryby, wały, walce, ruchome ramiona, dźwignie i pasy na wałach i kołach. Wszystkie czynności produkcyjne i pomocnicze powinny być ściśle wyznaczone i ustalone w sposób możliwie ułatwiający pracę i zapewniający jej bezpieczeństko i warunki higieniczne. Tak powinno być, ale tak nie zawsze jest. Albowiem zasadniczym błędem jaki popełnia częstokroć kierownik fabryki lub oddziału, jako organizator pracy w fabryce, jest to, że nie stosuje on pewnej cennej zasady w swojej pracy organizacyjnej. Zasada ta głosi konieczność ścisłej łączności każdej zorganizowanej pracy z uwzględnieniem warunków bezpieczeństwa i higieny tej pracy. Jak długo odbywa się praca w fabryce, tak długo ważne jest zagadnienie pracy bezpiecznej i ostrożnej w higienicznych warunkach na dobrze zabezpieczonych aparatach i maszynach.

Z przytoczonych uwag wynika jasno potrzeba zorganizowania każdej czynności w fabryce z punktu widzenia jej bezpieczeństwa i higieny.

Dobra organizacja pracy nie może pominąć bezpieczeństwa i higieny tej pracy, bo wtedy organizacja będzie złą. Będzie w niej brak wypełnienia jednej z podstawowych zasad, która stwierdza, że: dobra organizacja produkcji i pracy fabrycznej musi uwzględniać bezpieczeństwo i higienę pracy.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Polska

Ministerstwo Przemysłu i Handlu powołało komisję, kóra ma opracować zagadnienie importu, produkcji i zaopatrzenia w surowce przemysłu garbarskiego i futrzarskiego. Na wstępie prac komisja ustaliła program swej działalności. Obejmuje on zagadnienie skór surowych, futrzanych i garbników. Rozpatrywano już w komisji sprawę poprawy solenia i konserwacji skór, hodowli bydła z uwzględnieniem kwestii surowca skórnego oraz importu skór

surowych. Zajmowano się też kwestią zaopatrzenia przemysłu futrzarskiego w surowiec. Wkrótce komisja ma wysunąć tezy, które mają być podstawą polityki surowcowej.

(Wg Codz. Gazety Handl., czerwiec 1938 r.).

Red.

Ze świata

Tegoroczna międzynarodowa konferencja państw zainteresowanych połowem wielorybów odbyła się w Oslo w początkach maja. Druga konferencja w sprawie rozszerzenia umowy o połowach miała się odbyć w czerwcu w Londynie przy udziale Argentyny, Australii, Chile, Danii, Francji, Irlandii, Japonii, Niemiec, Norwegii, Nowej Zelandii, Panamy, Poł. Afryki i Stanów Zjed. A. P. *Red.*

Anglia

W 1937 r. wywóz mydeł do prania wynosił 825 500 cwts, a mydeł toaletowych 361 200 cwts.

Red.

* * *

Według angielskich danych produkcja olejów roślinnych wzrosła w ostanim roku do 481 700 t (449 100 t w 1936 r.). Z tego na olej arachidowy przypada 121 800 t, na olej bawełniany 112 000 t, na olej lniany 93 300 t, na olej z ziarn palmowych 67 400 t, na olej kopra 51 500 t, na olej rycynowy 13 900 t, na olej sojowy 12 400 t, na olej rzepakowy 7 200 t.

Red.

Hiszpania

W Hiszpanii istnieje 840 przeważnie małych fabryk mydła, które produkują łącznie 100 000 t mydeł rocznie. *K.*

Japonia

Według danych japońskich w przemysłowym laboratorium badawczym w Osaka podjęto próby przeróbki olejów rybich na surowiec dla produkcji mydeł i świec. *Red.*

Meksyk

Według danych meksykańskiego departamentu pracy postanowiono wybudować zakłady dla utwardzania olejów. Koszta budowy fabryki o zdolności przeróbczej 4 000 t olejów oceniane są na 750 000 Pes.

Red.

* * *

W 1935 r. istniało 163 garbarnie o wartości łącznej produkcji 14,2 mil Pes. Tą liczbą objęto jedynie przedsiębiorstwa o wartości produkcji rocznej powyżej 10 000 Pes. Zatrudniano w nich 2 500 robotników. Głównie produkowano skóry podeszwowe, bydlęce, lakierowane i pasowe. *Red.*

Niemcy

W Hamburgu powstało Towarzystwo dla połowu rekinów i wielkich ryb morskich, które ma uruchomić wielki statek połowowy o pojemności 2 500 t i 10 łodzi. Urządzenie statku macierzystego ma umożliwiać natychmiastową przeróbkę zdobyczy połowów. Prócz tranu ma być również wykorzystana skóra rekinów. *K.*

* * *

Niemcy muszą pokrywać 50—60% swego zapotrzebowania na skóry surowe przywozem z zagranicy. Stąd wielki nacisk na rozwiązanie zagadnienia produkcji sztucznej skóry lub innych materiałów zastępczych oraz zużytkowywanie skór rybich. Sprawa produkcji materiału zastępczego dla skór podeszwowych, których zapotrzebowanie jest największe, posunęła się już o tyle naprzód, że wyrabia się na skalę techniczną materiały podeszwowe na podstawie syntetycznego kauczuku i odpadków skóry.

W 1936 r. produkcja skóry w samodzielnych wytwórniach i garbarniach wynosiła 126 600 t. W 1937 r. wzrosła o 10%.

Produkcja od 1933 r. do 1936 r. przedstawia się następująco:

skóry podeszwowe	62 591	70 452	69 255	55 163
„ wierzchowe	24 422	25 383	25 252	20 800
„ na uprząż	3 947	6 141	5 990	8 221
„ na pokrycia	3 909	4 774	5 072	4 781
„ dla celów techn.	4 399	6 604	6 978	6 175
Specjalne gat. skór	27 095	27 873	27 772	31 495
Razem	126 363	141 227	140 319	126 635

Największa ilość zakładów przypada na kategorię zatrudniających niżej 10 osób. (684, łączna produkcja tylko 6 420 t). Ponad 1 000 osób zatrudniało tylko 6 zakładów. Produkcja tych ostatnich wynosiła 16 875 t.

Zapotrzebowanie łączne skór wynosiło w 1936 r. 259 700 t.

Zapotrzebowanie garbników w znacznej części musiało być pokrywane przez przywóz (z Austrii, Węgier, Czechosłowacji). W kraju była do dyspozycji tylko kora dębowa i świerkowa. W obecnym stanie rzeczy zapotrzebowanie na korę świerkową może być w zupełności pokryte krajową produkcją, a przywóz kory dębowej wybitnie zmniejszony. Duże postępy poczyniła też sprawa zastosowania garbników syntetycznych.

Zapotrzebowanie ekstraktów stałych wynosiło w 1936 r. 46 100 t (53 400 t w 1935 r), ekstraktów płynnych wzrosło z 18 700 do 19 400 t. Wartość importu wynosiła w 1936 r. 10,5 mil. RM.

Kory dębowej zużyto 54 600 t, kory świerkowej 41 800t , innych kor 19 400 t. Zapotrzebowanie drewna zawierającego garbniki wyniosło 19 700 t, garbników chromowych 16 500 t, a sztucznych garbników 9 900 t (dzięki wzrostowi zastosowania ługów sulfitowych).

W Austrii ilość garbników krajowych też nie pokrywa zapotrzebowania. Garbarni istnieje 300, w tym 30 dużych zakładów, ilość osób zatrudnionych wynosi ok. 5 000.

(Wg Chem. Industrie z czerwca 1938 r.). *Red.*

Norwegia

Według danych norweskich w okresie połowu 1937/38 r. uzyskano łącznie 919 900 beczek tranu wielorybiego wobec 976 700 beczek w roku ubiegłym.

Red.

* * *

Norweski Związek Przemysłowy opublikował projekt norm badania tranu wielorybiego i zaprosił do wypowiedzenia się w ich sprawie koła zainteresowane. *Red.*

Stany Zjednoczone

Przywóz wielorybiego tranu wyniósł w 1937 r. 7,3 mil. galonów wartości 2 mil. $ wobec 3,75 mil. galonów za 835 000 $ w 1936 r. *K.*

Węgry

Rząd wydał rozporządzenie ograniczające produkcję oleju rycynowego i lnianego. Pozwolenie otrzymywania tych olejów dostaną tylko te zakłady, które już 1937 r. produkowały je i które zobowiążą się do przestrzegania przepisów dotyczących produkcji, sprzedaży i cen tych olejów. Do 1940 r. wstrzymane będzie wydawanie pozwoleń na uruchomienie zakładów produkujących olej z rącznika, a do 31 sierpnia 1939 r. dla zakładów produkujących olej lniany. Zarządzenia te pozostają w związku z nadprodukcją tych olejów, a szczególnie rycynowego oraz spekulacjami na rynku. *Red.*

PRZEGLĄD LITERATURY

POSTĘPY CHEMICZNO-TECHNOLOGICZNE OSTATNICH LAT W WYROBIE SZKŁA. *Dr Schmidt, Chemiker Zeitung z 12. I. 1938 r.*

Artykuł omawia zastosowanie ziem rzadkich w hutnictwie szklanym. Z tlenków tych najważniejszy jest ZrO_2 dodawany ostanio w ilościach do 30%. Powoduje on cenne własności mechaniczne szkła i wysoką jego odporność chemiczną na wszystkie roztwory. Czysty krzemian cyrkonu osiąga punkt zmiękczenia dopiero przy 2 560°. Podobne własności, jednakże nie w tak silnym stopniu posiada TiO_2. Tlenek germanu znajduje zastosowanie do wyrobu szkieł optycznych nadając tym gatunkom szkła dużą przepuszczalność na promienie podczerwone i ultrafioletowe oraz znaczny współczynnik załamania. Szkła z dodatkiem berylu odznaczają się dużą przepuszczalnością dla promieni Röntgena i ultrafioletowych. Ponadto szerokie zastosowanie znajdują tlenki ziem rzadkich do barwienia i odbarwiania szkła. *Jm.*

MATERIAŁY CERAMICZNE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM. *P. P. Budnikow i M. N. Nekricz. Żurnał Prikładnoj Chimii, 1938 r., Nr 1, str. 152/171.*

Artykuł omawia obszernie zastosowanie materiałów ceramicznych w przemyśle chemicznym. Materiały te odporne na działanie czynników chemicznych i temperatury, używane są do wyrobu naczyń, przewodów, kurków oraz całych aparatów. Znajdują też szerokie zastosowanie jako wyłożenie, wypełnienie wież, pieców etc oraz do celów budowlanych.

Omówiono też szereg zapraw oraz cementów kwasoodpornych, załączono tabelki przedstawiające ich własności oraz zachowanie się wobec kwasów nieorganicznych.

Artykuł zaopatrzony jest w rysunki i fotografie. *Lig.*

NIEMIECKI PRZEMYSŁ TEKSTYLNY DZIEDZINĄ ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW SZTUCZNYCH. *W. Beha. Plastische Massen, 1938 r., Nr 4, str. 106—8.*

Materiały sztuczne ze względu na swe ogólnie znane własności znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym jako tworzywo zastępujące metale i drzewo. Stosuje się je do maszyn tkackich i przędzalniczych, do skrzynek i wózków transportujących, do czółenek, cewek etc.

Używane są przeważnie fenoplastyki oraz fiber wulkanizowany. *Lig.*

URZĄDZENIA ODCIĄGAJĄCE SPALINY DLA PALENISK FABRYCZNYCH. *Wochenbl. für Papierfabrikation, 1938 r., Nr 15, str. 322.*

Zaletą komina jest to, iż nie potrzebuje on energii do odciągania gazów, które wyrzuca na znacznej wysokości, zaś wadami są: wysokie koszty budowy, utrudnienia przy rozbudowie fabryki oraz duża stosunkowo temperatura gazów wylotowych (250° C) co powoduje stratę ciepła.

Sztuczny ciąg polega na wmontowaniu wentylatora oraz niskiego blaszanego komina, przez który wyrzuca się gazy spalinowe. Są dwa rodzaje sztucznego ciągu: Wentylator wmontowuje się wprost w ciąg gazów, które bezpośrednio wyrzuca do komina względnie wtłacza się wentylatorem powietrze do komina, przy czym występuje działanie dyszy zasysającej gazy spalinowe. Pierwszy sposób wymaga wentylatora mniejszego, który jednak ogrzewa się od gazów i który trzeba chłodzić. Drugi sposób wymaga wentylatora większego, co powoduje większe zużycie mocy, jednak gazy nie ogrzewają go. W tym ostatnim wypadku gazy kominowe zostają rozcieńczone i schładzane, czyli że mamy tu stratę ciepła. Dlatego też często do powietrza działającego jak w dyszy dodaje się część gazów spalinowych, aby uniknąć dużego obniżenia temp. gazów wylotowych. W każdym wypadku przy stosowaniu sztucznego ciągu łatwo jest, co staramy się zawsze uskutecznić, o wykorzystanie ciepła odpadkowego gazów przez dogrzewanie nimi wody zasilającej kotły w ekonomizerach lub wymiennikach ciepła.

Na koniec — sumując dane, autor dochodzi do wniosku, iż zalecenie któregokolwiek z trzech wspomnianych sposobów odciągania gazów w formie ogólnej jest trudne. W każdej fabryce istnieją specjalne warunki predestynujące zastosowanie którejś z tych trzech metod i warunki te trzeba zawsze na miejscu oddzielnie rozpatrzyć. *Lig.*

BADANIA NAD ZJAWISKIEM DEFLAGRACJI POLSKICH GÓRNICZYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH AMONOWO-SALETRZANYCH POWIETRZNYCH W WARUNKACH GÓRNICZEJ ROBOTY STRZELNICZEJ. *Dr inż. Wacław Cybulski. Przegl. Górn. Hutn. 1937 r., Nr 9, 10 i 11.*

W kilkudziesięciostronicowej pracy przedstawia autor badania nad zjawiskiem deflagracji polskich górniczych materiałów wybuchowych saletrzano-amonowych powietrznych w warunkach górniczej roboty strzelniczej. Badania wykonano w kopalni doświadczelnej „Barbara".

Artykuł zakończony jest obszernym zestawieniem wyników pracy i wnioskami końcowymi, z których zasadniczy jest ten, że materiały wybuchowe saletrzano-amonowe nie deflagrują. *Lig.*

MATERIAŁY WYBUCHOWE DO POSZUKIWAŃ SEJSMOGRAFICZNYCH. *J. Barab i J. Martin. Explosives Engineer. 1937, Nr 7, str. 201—204, 216.*

Wprowadzenie sejsmograficznych metod poszukiwań górniczych w ostatnich latach dało nowe pole zastosowania dla kruszących materiałów wybuchowych. Początkowo uważano za odpowiedni każdy materiał wybuchowy, który detonował dość szybko, dając konieczną energię do wywołania zaburzenia sejsmicznego o dostatecznej rozpiętości, żeby mogło ono być zarejestrowane przy pomocy istniejącej aparatury. Ulepszenie techniki i metod poszukiwań sejsmograficznych doprowadziło do zmian w pierwotnie stosowanych sposobach, zarazem jednak wpłynęło na opracowanie odpowiednich materiałów wybuchowych i detonatorów elektrycznych, które odpowiadałyby lepiej potrzebom.

Od czasu zaprowadzenia nowej metody (reflection method) strzelania, materiały wybuchowe są zwykle załadowywane do otworów strzelniczych, częściowo lub całkowicie napełnionych wodą, służącą jako przybitka dla ładunku. Ten sposób postępowania zwęził znacznie zakres odpowiednich materiałów wybuchowych dla strzelania sejsmograficznego do specjalnego typu żelatyn. *Lig.*

MATERIAŁY W RODZAJU SZKŁA, Z MĄKI KARTOFLANEJ. *R. A. van Lende i J. van Slessen Chemisch Weekblad. 1937, t. 34, str. 221. Zreferow. z „Kunststoffe" 1938, Nr 2, str. 40.*

Notatka omawia prace laboratorium badawczego w Veendam, które za pomocą nowej „Anras-kombinacji" otrzymało termoplastyczną masę, wyróżniającą się dobrymi własnościami. Otrzymano nowy rodzaj szkła („Anras"), które jest mniej łamliwe od szkła okiennego a poza tym posiada lepszą zdolność przepuszczania promieni o falach krótkich (możliwość zastosowania w cieplarniach). Obecnie prowadzi się badania nad przepuszczalnością promieni ultrafioletowych oraz cieplnych. Nowy materiał podlega łatwo obróbce mechanicznej, ciężar właściwy wynosi 1,3, jest prawie niepalny. Można go otrzymać w różnokolorowych odcieniach, jest prawie tak klarowny jak szkło zwykłe.

NOTATKI BIBLIOGRAFICZNE

FIZYKO - CHEMIA.

O szybkości reakcji $CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--} = CH_2S_2O_3COO^{--} + Br^-$ w mieszaninach rozpuszczalników wodno - niewodnych.
Roczniki Chemii, 18. 36—38. (1938).

Struktura wody.
J. Herszaft, Wszechświat, 105—109. (1938).
Przegląd prób wyjaśnienia struktury wody.

METALURGIA, HUTNICTWO I KOROZJA.

Bilans gospodarczy hutnictwa.
J. Gostyński, Hutnik, 10. 284—295. (1938).

Geologiczne perspektywy wydobycia rud żelaznych w Polsce.
Z. Pazdro, Hutnik, 10. 255—261. (1938).

Górnośląskie koncerny hutnicze w roku 1937. Uwagi na tle sprawozdań i bilansów .
J. Ignaszewski, Hutnik, 10. 299—308. (1938).

Metal Monela K i jego techniczne właściwości.
H. Wdowiszewski, Technik, 9. 170—174. (1938).
Skład, charakterystyka właściwości mechanicznych, obróbka i zastosowanie metalu M. K.

O krystalizacji cynku ze stanu ciekłego.
M. Śmiałowski, Wiadomości Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa, 5. 30—42. (1938).
Teoretyczne podstawy problemu. Badania w celu wyjaśnienia komórkowo-prążkowej budowy kryształów cynku.

Rekrystalizacja wapnia.
J. Czochralski i W. Żelewska, Wiadomości Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa. 5. 1—5. (1938).
Badania elektrolitycznego wapnia Kahlbauma, w wyniku których skonstruowano dwa wykresy rekrystalizacji.

Skłonność do wzrostu ziarn austenitu w stali odlanej i przekutej.
S. Pilarski i H. Łukomski, Wiadomości Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa, 5. 50—53. (1938).
Badania nad wzrostem ziarn austenitu ze wzrostem temperatury w surowym wlewku i w materiale kutym z tego wlewka.

Wskazania programowe wielkopiecownictwa polskiego.
W. Kuczewski, Hutnik, 10. 268—278. (1938).
Zapewnienie ciągłości rozwoju wielkopiecownictwa wobec spadku ceny złomu. Koszt własny surówki. Rudy krajowe i koks. Proces fosforowy. Wytop na kwaśnym żużlu.

Żeliwne pierścienie tłokowe do silników spalinowych.
S. Pilarski i L. Szenderowski, Wiadomości Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa, 5. 6—16. (1938).
Wyniki badań w celu opracowania metody produkcji żeliwnych pierścieni tłokowych do silników spalinowych o najkorzystniejszych własnościach materiałowych.

INŻYNIERIA CHEMICZNA I CHEMIA GOSPODARCZA.

Wielkość przestrzeni parowej odparowalników w zależności od zachowania się cieczy podczas wrzenia.
W. Gutkowski, Technik, 9. 163—170. (1938).

Zjawiska pochłaniania promieniowania przez ściany rurowe kotłów.
Z. Wernicki, Przegląd Mechaniczny, 4. 271—280. (1938).
Analiza matematyczna zjawisk pochłaniania promieniowania przez ścianę chłodzoną rurami, wzory na obliczenie ilości pochłanianego promieniowania oraz praktyczne wnioski z tych rozważań.

TECHNOLOGIA NAFTY I MATERIAŁÓW PĘDNYCH.

Kopalnictwo Naftowe w Polsce.
5. Nr 4. 75—100 (1938).
Statystyka wierceń i produkcji za kwiecień br. Opinia geologiczna K. Tołwińskiego w sprawie możliwości występowania złóż bitumicznych w Oparach pow. Drohobycz.

Obecna sytuacja gospodarcza przemysłu.
J. Kozicki, Przemysł Naftowy, 13. 247—249. (1938).

Praktyczne znaczenie indeksu wiskozowego olejów silnikowych.
F. Chierer, Przemysł Naftowy, 13. 254—255. (1938).

Problem ropny w Polsce na tle obecnej sytuacji przemysłu naftowego.
J. Gajl, Przemysł Naftowy, 13. 273—277. (1938).
Analiza gospodarczego położenia produkcji ropy z uwzględnieniem ustaw i przepisów odnoszących się do tejże produkcji.

Produkcja spirytusu napędowego.
L. Kowalczyk, Przegląd Mechaniczny. 4. 245—251, 280—283. (1938).
Zagadnienie spirytusu odwodnionego jako materiału napędowego. Metody odwadniania spirytusu. Otrzymywanie spirytusu odwodnionego wprost z brzeczki. Odwadnianie w Polsce. Zastosowanie i wymagania stawiane spirytusowi odwodnionemu.

Przeróbka ropy naftowej jako zagadnienie gospodarcze.
J. Piotrowski, Przemysł Naftowy, 13. 277—281. (1938).
Krótkie omówienie najważniejszych produktów ropy naftowej: benzyny i smarów z punktu widzenia gospodarczego na tle porównania polskich warunków z zagranicą.

Rzut oka wstecz oraz na dzisiejsze możliwości przemysłu naftowego w Polsce.
K. Bohdanowicz, Przemysł Naftowy, 13. 242—245. (1938).

TECHNOLOGIA SUROWCÓW ROŚLINNYCH I ZWIERZĘCYCH.

Kora mimozowa jako garbnik.
S. Wentland, Przegląd Garbarsko-Techniczny, 4. 123. (1938).

O składzie polskiej żywicy sosnowej i o reakcjach w niej zachodzących.
W. Dominik, M. Haus, Przemysł Chemiczny, 22. 130—135. (1938).

Produkcja i zbyt nasion oleistych.
P. K., Polska Gospodarcza, 19. 880—882. (1938).

Przeróbka mleka na kazeinę.
M. Ledóchowski, Poradnik Mleczarski i Jajczarski, 4. 248—250, 278—281. (1938).
Przygotowanie mleka, rozbicie skrzepu i oddzielenie serwatki. Mycie, prasowanie, mielenie i suszenie twarogu. Przechowywanie kazeiny.

Rozwój gorzelnictwa rolniczego.
W. K., Polska Gospodarcza, 19. 819—822. (1938).

Światowe cukrownictwo w kampanii 1937/38.
J. i P. Kaltenbergowie, Polska Gospodarcza, 19. 856—858. (1938).

BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY.

Rola socjalna inżyniera w gospodarce elementem ludzkim w produkcji.
P. Podgórski, Bezpieczeństwo i Higiena Pracy, 6. 30. (1938).

Szkodliwość produktów chemicznych w metalowym przemyśle przetwórczym.
Bezpieczeństwo i Higiena Pracy, 6. Nr 1—2, 3—4. (1938).

Wymagania w zakresie pierwszej pomocy w razie wypadku.
A. Biernacki, Bezpieczeństwo i Higiena Pracy, 6. 31—35. (1938).
Rola kierownika służby bezpieczeństwa. Pierwsza pomoc. Sprzęt zapobiegowy.

Zapobieganie wypadkom przy pędniach.
M. B., Bezpieczeństwo i Higiena Pracy, 6. 53—62. (1938).

RÓŻNE.

O konieczności poprawienia obowiązujących ustaw patentowych na wynalazki.
W. Ufnowski, Przegląd Techniczny, 77. 374—375. (1938).

Zagadnienie wynalazczości w chwili obecnej.
W. Hein, Technik, 9. 174—178. (1938).

PRZEGLĄD PATENTÓW POLSKICH

Kwiecień 1938.

P. P. 26405 Potash Company od America. Sposób PŁOKANIA MINERAŁÓW przez wspływanie.

„ 26390 Maciej Tarasiewicz (Polska). PALNIK na płynne paliwo.

„ 26359 I. G. Farbenindustrie. Sposób ZAPOBIEGANIA WYDZIELANIU SIĘ OSADÓW nierozpuszczalnych w wodzie soli metali wzgl. unieszkodliwianie osadów już utworzonych oraz preparat do przeprowadzania tego sposobu.

„ 26432 The Calico Printers Association Limited. Sposób USZLACHETNIANIA MATERIAŁÓW CELULOZOWYCH.

P. P. 26426 I. G. Farbenindustrie. Sposób FARBOWANIA FUTER.

„ 26420 Stanisław Kiełbasiński. Sposób USUWANIA GAZÓW TRUJĄCYCH o przykrym zapachu tworzących się przy przerobie ciał organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

„ 26296 Solvay et Cie. — Sposób wytwarzania CHLORANÓW WAPNIOWCÓW.

„ 26362 Raymont Foss Bacon (U. S. A.). Sposób WYDZIELANIA DWUTLENKU SIARKI z mieszaniny gazów.

„ 26297 Solvay et Cie. Sposób wytwarzania WODOROTLENKU SODOWEGO z chlorku sodowego.

P. P. 26423 Solvay et Cie. — Sposób wytwarzania WODOROTLENKÓW POTASOWYCH z chlorków potasowych.

„ 26428 F-ka Chemiczna Wola Krzysztoporska. Sposób wytwarzania CHLORKÓW ALKYLOWYCH I ALKYLOAMIN.

„ 26433 Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser (Ludwigshafen). Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie organicznych POCHODNYCH polimerycznych KWASÓW METAFOSFOROWYCH.

„ 26295 J. R. Geigry A. G. Sposób wytwarzania sulfonowanych i niesulfonowanych SULFONÓW AROMATYCZNYCH.

„ 26366 Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Sposób ROZDZIELANIA MIESZANIN ALKOHOLI stereo-izomerycznych szeregu androstanu.

„ 26370 Ges. für Chem. Ind. in Basel. Sposób wytwarzania ZWIĄZKÓW TYPU ESTRADIOLU zestryfikowanych w położeniu 3.

„ 26434 Zakł. Chem. L. Spiess. Sposób wytwarzania SOLI BIZMUTOWEJ KWASU INOZYTOFOSFOROWEGO.

„ 26300 Chemische Fabrik vorm. Sandoz (Bazylea). Sposób wytwarzania HYDRAZYDU KWASU LIZERGINOWEGO.

„ 26419 Schering-Kahlbaum A. G. Sposób wytwarzania DWUHYDROHORMONU pęcherzykowego.

„ 26303 S-te des Usines Chimique Rhone Poulenc. Sposób wytwarzania POCHODNYCH P-AMINO-BENZENO-SULFAMIDU o właściwościach leczniczych.

„ 26401 Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung. Sposób wytwarzania NAWOZÓW FOSFOROWYCH.

„ 26373 Vereinigte Stahlwerke A. G. Sposób wytwarzania STALI w zasadowym piecu Siemens-Martin bez dodawania środków odtleniających.

„ 26326 Fried Krupp A. G. STOP odporny na nadżeranie.

„ 26415 I. G. Farbenindustrie. Sposób wytwarzania BARWNIKÓW AZOWYCH.

„ 26305 Georg Alexander Krause (Monachium). Sposób WYJAŁAWIANIA CIECZY, zwłaszcza wody, za pomocą soli metali.

P. P. 26402 Karl Braun (Berlin). Sposób wytwarzania JASNEGO MYDŁA przy użyciu ługów odciekowych, pozostałych z fabrykacji celulozy siarczynowej.

„ 26431 Christian Lorenzen (Berlin). PALNIK do paliwa płynnego i pyłowego.

„ 26329 Snia-Viscoza (Mediolan). Sposób wytwarzania z łodyg roślin jednorocznych CELULOZY do wyrobu sztucznego jedwabiu wikozowego i papieru.

„ 26304 Wytwórnia Chemiczna Stenhoff. GLAZURA do wlewnic.

„ 26363 Les Usines de Melle S. A. Sposób wytwarzania KAUCZUKU SYNTETYCZNEGO z furfurolu.

„ 26357 Les Usines de Melle S. A. Sposób wytwarzania PRZYSPIESZACZY WULKANIZACJI i sposób przeprowadzania wulkanizacji przy stosowaniu tych przyspieszaczy.

„ 26340 Fa. E. Merck. Sposób TĘPIENIA OWADÓW, zwłaszcza szkodników leśnych.

„ 26391 Ernst Freyberg Chemische Fabrik (Niemcy). Sposób ZWALCZANIA WOŁKA ZBOŻOWEGO.

„ 26396 Romuald Nowicki. Sposób elektrolitycznego OCZYSZCZANIA WYROBÓW METALOWYCH, zwłaszcza wykonanych ze stali nierdzewnej.

„ 26427 Zakłady Cynkownicze Polcynk. Sposób POKRYWANIA ŻELAZA ORAZ CYNKU warstwą miedzi.

„ 26344 General Foods Corp. (Nev York). Sposób wytwarzania PEKTYNIANU WAPNIA rozpraszającego się w zimnej wodzie i rozpuszczalnego w wodzie gorącej.

„ 26318 Leon D'Unème (Paryż). FILTR DO USUWANIA z gazów PYŁU, arsenków, dymów trujących lub zawiesiny cieczy.

„ 26398 Maurizio Korach (Bolonia). Sposób wyrobu PŁYT, KAFLI, FLIZÓW lub podobnych przedmiotów o powierzchni szklistej.

„ 26355 I. G. Farbenindustrie. Sposób wytwarzania ŚRODKA WIĄŻĄCEGO DO BUDOWY DRÓG.

„ 26422 I. G. Farbenindustrie. Sposób wytwarzania BARWNIKÓW TRISAZOWYCH.

K O M U N I K A T Y

Ze Związku Inżynierów Chemików

Z Zarządu Głównego

W końcu grudnia br. ukaże się Kalendarz Chemiczny na rok 1939/40, wydany staraniem Okręgu Warszawskiego Związku Inżynierów Chemików R. P. Podział i układ treści Kalendarza wydanego w 1937 r. zostanie w nowym wydaniu zachowany, natomiast objętość na skutek rozszerzenia poszczególnych działów będzie powiększona prawie dwukrotnie. Kalendarz Chemiczny 1939/40 będzie zawierał około 400 ston treści podzielonej na 8 działów, a mianowicie:

Dział I: daje informacje o organizacjach, instytucjach i szkolnictwie chemicznym w Polsce.

Dział II: objętości 90 stron zawierać będzie około 100 tablic i danych liczbowych z dziedziny matematyki i własności związków chemicznych oraz podstawowe prawa fizykochemiczne.

Dział III: na około 90 stronach podaje nazwy, wzory, ciężary cząsteczkowe i własności około 700 związków nieorganicznych i około 600 związków organicznych. Ponadto w dziale tym będą zestawienia własności najważniejszych witamin, hormonów i alkaloidów.

Dział IV: poświęcony chemii analitycznej za-

wierać będzie na 60 stronicach najważniejsze dane, dotyczące analizy wagowej, objętościowej, tablice wskaźników itp., obszerną bibliografię chemii analitycznej oraz opis norm chemicznych polskich oraz wyciągi z najważniejszych norm.

Dział V: dział ten będzie próbą zwięzłego zestawienia na około 100 stronach najważniejszych danych liczbowych, dotyczących materiałoznawstwa części maszyn i aparatów chemicznych oraz inżynierii chemicznej. Dział ten zawierać będzie około 80 szkiców aparatury chemicznej.

Dział VI: objętości około 20 stron będzie zestawieniem prawa przemysłowego, ze specjalnym uwzględnieniem produkcji chemicznej zaktualizowanym do ostatniej chwili.

Dział VII: zawierać ma na około 20 stronach możliwie całkowity spis czasopism chemicznych polskich i zagranicznych, znajdujących się w 8-miu największych bibliotekach polskich.

Dział VIII: zawierać będzie szereg praktycznych przepisów i informacji niezbędnych dla każdego chemika pracującego w przemyśle i handlu.

Cena Kalendarza Chemicznego 1939/40 wynosić będzie około zł 5.—.

W poniedziałek 13. VI. odbyło się pierwsze posiedzenie Rady Technicznej Z. I. Ch. R. P. pod przewodnictwem Prezesa Z. I. Ch. Dr Inż. Błażeja Rogi. Obecni Prezesi Okręgów Z. I. Ch. i Prezesi wszystkich Sekcji. Przedyskutowano regulaminy Rady Technicznej i Sekcji Fachowych i zainicjowano cały szereg nowych prac w tym tak znakomicie rozwijającym się dziale pracy Z. I. Ch.

Z Sekcji Przemysłu Nieorganicznego

Dnia 13. VI. br. odbyło się w Warszawie na Politechnice w Zakładzie Prof. Rektora Zawadzkiego zebranie dyskusyjne Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Z. I. Ch. w myśl programu ogłoszonego w Przeglądzie Chemicznym (2. 354. 1938 r.) z tym uzupełnieniem, że wygłoszony został jeszcze odczyt Dr Micewicza pt.: „Hutnictwo cynkowe w Polsce jako producent kwasu siarkowego".

W jednym z najbliższych numerów Przeglądu Chemicznego wydrukowane będzie sprawozdanie z tego zebrania.

Z Okręgu Waszawskiego

Sekretariat Okręgu Warszawskiego Związku Inżynierów Chemików R. P. w okresie letnim czynny będzie w mies. lipcu rb. w poniedziałki i czwartki w godzinach 18—19, w sierpniu w czwartki w godzinach 18—19.

Z Okręgu Radomsko - Kieleckiego

W dniu 25 maja br. w Pionkach w Kasynie Urzędników P. W. P. odbył się odczyt Kol. Z. Budrewicza właściciela firmy „Pilawa", pod tytułem „Problem fosforowy w Polsce i jego rozwiązanie przy pomocy surowców krajowych". Odczyt ten poruszył szereg ciekawych i aktualnych zagadnień z tej dziedziny. Po odczycie wywiązała się dłuższa dyskusja.

Zarząd Z. I. Ch. Okręgu Radomsko - Kieleckiego wszczął akcję w sprawie poprawy bytu materialnego inżynierów chemików zatrudnionych w przemyśle wojennym. W tym celu opracowano memoriał, który zostanie przez delegację Zarządu Głównego przedłożony Panu Prezesowi Rady Ministrów i Panu Ministrowi Spraw Wojskowych.

Ze Związku Chemików Polskich

Z Oddziału Lwowskiego

Zwracamy uwagę naszych Członków, że „Przegląd Chemiczny" będzie przesyłany jedynie tym Kolegom, którzy mają wyrównane składki członkowskie do końca ostatniego kwartału. Prosimy więc Kolegów o regularne wpłacanie składek (do 30 kwietnia br. à 1,— zł mies., od 1 maja à 1,50 zł mies.) na konto P. K. O. Oddziału Nr 507.450 lub na ręce skarbnika, kol. Dr Wąsowskiej (Lwów, Długosza 6, Zakł. chem. Org.).

W myśl uchwały IV Zjazdu Delegatów Z. Ch. P. Zarząd Oddziału Lwowskiego przystępuje do organizacji Ekspozytury Biura Pośrednictwa Pracy (dla chemików). Owarcie biura nastąpi prawdopodobnie we wrześniu br.

Zwracamy uwagę naszym Członkom, że Wydział Spraw Zawodowych przy Zarządzie Głównym Z. Ch. P. udziela porad w przypadkach zatargów z pracodawcami; adres: Zarz. Gł. Z. Ch. P. — Wydział Spraw Zawodowych, Warszawa, ul. Krucza 38, m. 4.

Godziny urzędowe Zarządu Oddziału Lwowskiego: wtorki, godz. 19—20; adres lokalu: Lwów, Długosza 6, parter (wejście od podwórza).

Z Oddziału Poznańskiego

Dnia 7 maja br. odbyła się w małej auli Uniwersytetu Poznańskiego promocja doktorska Mgr. Maksymiliana Kranza v-prezesa Zw. Chem. Polsk. oddz. Poznań, rodem z Poznania. Dr Kranz uzyskał stopień i tytuł doktora chemii na podstawie dysertacji na temat: „Syntetyczne wodorotlenki i tlenki żelazowe jako farby mineralne". Promocji dokonał w obecności Jego Magnificencji Pana Rektora Prof. Dr A. Peretiatkowicza i Pana Dziekana Wydziału Matem. - Przyrodniczego Prof. Dr A. Gałeckiego, pan Prof. Dr A. Krause, dyrektor Zakładu Chemii Nieorganicznej UP, w którym wykonana została wspomniana praca doktorska.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński

Sekretarz Redakcji: Inż. Stefan Szybalski.

Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204-51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.